

Caracterización de carbones activados modificados con agentes quelantes para la adsorción de metales tóxicos en solución acuosa

Sergio Acevedo¹, Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno-Piraján²

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

Characteristics of activated carbons modified with agents chelating for toxic metal adsorption from solution aqueous

Caracterització de carbons activats modificats amb agents quelants per a l'adsorció de metalls tòxics en solució aquosa

RECEIVED: 17 JANUARY 2015. REVISED: 16 JUNE 2016. ACCEPTED: 16 JULY 2016

SUMMARY

Chemical surface of a microporous activated carbon is modified with chelating agents which are suitable for the adsorption of metal ions from aqueous solution to generate solids with capacity for remediation the actual contaminated water. Starting activated carbon is prepared from coconut shell, is physically active and is modified by the use of three chelating agents: citric acid, tartaric acid and ethylene-diamine-tetra-acetic acid (EDTA). Modified activated carbons are characterized by N_2 physical adsorption at 77 K, from the isotherms are obtained textural parameters: surface area and micropore volume with values between 842 and 1171 $m^2.g^{-1}$ and 0,36 and 0,47 $cm^3.g^{-1}$, respectively. Immersion enthalpies of the activated carbons in benzene were determined with values between -73,87 and -143,80 $J.g^{-1}$; the results show that activated carbons have pores in the range of micropores which facilitate the entry of the metallic ions to the carbonaceous structure. The density of acid and basic total groups, the pH at the point of zero charge, pH_{PZC} , the infrared spectra (FTIR-DR) and next analysis for each modified activated carbons were determined. Furthermore was determined the adsorption in aqueous phase of ions Ni (II), Cd (II) and Co (II) for solutions of 500 $mg.L^{-1}$ obtaining values for the adsorbed quantity between 22,8 y 30,4 $mg.g^{-1}$ for Ni(II); between 22,9 y 33,9 $mg.g^{-1}$ for Cd(II) and between 35,5 y 41,2 $mg.g^{-1}$ for Co(II).

Keywords: Activated carbon; chelating agent; ions Ni(II); Cd(II) and Co(II); adsorption; immersion enthalpy.

RESUMEN

Se modifica la superficie de un carbón activado microporoso con agentes quelantes adecuados para la adsorción de iones metálicos en solución acuosa con el fin de generar sólidos con capacidad para la remediación de aguas contaminadas. El carbón activado de partida se prepara a partir de la cáscara de Coco, se activa físicamente y se modifica mediante el uso de tres agentes quelantes: ácido cítrico, ácido tartárico y ácido etilendiamino-tetra-acético (EDTA). Los carbones activados modificados se caracterizan por adsorción física de N_2 a 77 K, de las isothermas resultantes se obtienen los parámetros texturales: área superficial y volumen de microporo con valores entre 842 y 1171 $m^2.g^{-1}$ y 0,36 y 0,47 $cm^3.g^{-1}$ respectivamente. Se determinan entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno con valores entre -73,87 y -143,80 $J.g^{-1}$; los resultados muestran que se producen carbones activados con poros en el rango de los microporos lo cual facilitaría la entrada de los iones metálicos a la estructura carbonosa. Se determinan la densidad de grupos ácidos y básicos totales, el pH en el punto de carga cero, pH_{PCC} , los espectros infrarrojos (DR-FTIR) y análisis para cada uno de los carbones activados modificados. Además se determina la adsorción en fase acuosa de los iones Ni(II), Cd(II) y Co(II) para soluciones de 500 $mg.L^{-1}$ obteniendo valores para las cantidades adsorbidas entre 22,8 y 30,4 $mg.g^{-1}$ para el Ni(II); entre 22,9 y 33,9 $mg.g^{-1}$ para el Cd(II) y 35,5 y 41,2 $mg.g^{-1}$ para el Co(II).

*Corresponding author: jumoreno@uniandes.edu.com

Palabras clave: Carbón activado; agente quelante; iones Ni(II); Cd(II) y Co(II); adsorción; entalpía de inmersión.

RESUM

Es modifica la superfície d'un carbó activat microporós amb agents quelants adequats per a l'adsorció de ions metàl·lics en solució aquosa per tal de generar sòlids amb capacitat per la remediació d'aigües contaminades. El carbó activat de partida es prepara a partir de la closca de Coco, s'activa físicament i es modifica mitjançant l'ús de tres agents quelants: àcid cítric, àcid tartàric i àcid etilen-diamino-tetra-acètic (EDTA). Els carbons activats modificats es caracteritzen per la adsorció física de N₂ a 77 K i de les isoterms resultants s'obtenen els paràmetres texturals: àrea superficial i volum de microporus amb valors entre 842 i 1171 m².g⁻¹ i 0,36 i 0,47 cm³.g⁻¹ respectivament. Es determinen entalpies de immersió dels carbons activats en benzè amb valors entre -73,87 i -143,80 J.g⁻¹; els resultats mostren que es produeixen carbons activats amb porus en la franja dels microporus la qual cosa facilitaria l'entrada dels ions metàl·lics a l'estructura carbonosa. Es determinen la densitat de grups àcids i bàsics totals, el pH en el punt de càrrega zero, el pHPCC, els espectres infrarojos (DR-FTIR) i els anàlisis per a cada un dels carbons activats modificats. A més es determina l'adsorció en fase aquosa dels ions Ni(II), Cd(II) i Co(II) per a solucions de 500 mg.L⁻¹, obtenint valors per a les quantitats adsorbides entre 22,8 i 30,4 mg.g⁻¹ per al Ni(II); entre 22,9 i 33,9 mg.g⁻¹ per el Cd(II) i 35,5 i 41,2 mg.g⁻¹ i per el Co(II).

Paraules clau: Carbó activat; agent quelant; ions Ni(II), Cd(II) i Co(II); adsorció; entalpia d'immersió.

INTRODUCCIÓN

Los residuos acuosos que contienen disueltos iones metálicos constituyen un problema en el manejo de las emisiones industriales debido a que suelen ser tóxicos en mínimas cantidades, se acumulan en sedimentos, organismos vivos y llegan incluso a incorporarse a ciclos naturales y biológicos, contaminando suelos, cuerpos de agua y sistemas aéreos, con perjuicio de la vida vegetal, animal y comprometiendo la misma vida humana¹.

El uso de carbón activado para la adsorción de iones metálicos desde solución acuosa ha sido extensamente reportado debido a su bajo costo, disponibilidad, variadas formas de preparación y a la capacidad de modificar y/o diseñar sus propiedades por tratamientos de pre y post preparación. En el marco de desarrollo de tecnologías para la depuración de sistemas acuosos, la línea de desarrollo de materiales avanzados para dicho propósito adquiere 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; dado que la capacidad de adsorción de un

carbón activado no depende únicamente de sus características texturales sino también de su química superficial^{2,4}. La química superficial de los carbones activados es una propiedad que influye en la adsorción cuando el adsorbato es una especie cargada, como en el caso de los iones Ni(II), Cd(II) y Co(II) elegidos en esta investigación. Existen técnicas de caracterización física que permiten estudiar la textura de los materiales obtenidos, como la fisisorción de nitrógeno y dióxido de carbono, que llevan a la determinación del área superficial y volumen de microporo. En la caracterización química se usan otro tipo de técnicas como las titulaciones Boehm, determinación del pH en el punto de carga cero y espectroscopía infrarroja (FTIR)⁵.

En este trabajo se preparan carbones activados modificados empleando agentes quelantes que interactúan con iones metálicos desde solución acuosa, debido a que tal interacción entre los solutos disueltos en solución y el carbón activado son específicas.

Se realizó la caracterización textural y química de los carbones activados y se evaluó la capacidad de adsorción de los mismos para los iones Ni(II), Cd(II) y Co(II), se relacionó la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno con la capacidad de adsorción de los iones metálicos presentes en una solución acuosa de 500 mg.L⁻¹ de cada uno de estos⁶.

MATERIALES Y MÉTODOS

Modificación del Carbón Activado

El carbón activado de partida se obtiene de cáscara de coco mediante activación física (CAG), este material se modifica por impregnación con tres agentes quelantes en solución: ácido cítrico, ácido tartárico y ácido etilen-diamino-tetra-acético (EDTA). El proceso de impregnación se lleva a cabo de la siguiente manera: el carbón activado se lava con agua desionizada para eliminar el carbón activado en polvo adherido a las partículas granulares y a continuación, se seca en un horno a 383 K durante 2 horas; posteriormente el carbón activado se divide en tres porciones que se colocan en contacto con las soluciones de impregnación: la primera una solución de ácido cítrico 1 M, la segunda una solución de ácido tartárico 1 M y la tercera una solución de EDTA 1 M, todas en una proporción de 4 g de carbón activado en 25 mL de la solución correspondiente, cada mezcla se agita durante 30 minutos en un sonicador (Cole-Parmer 8852) y se seca a 323 K durante un periodo de 12 horas. El carbón modificado, se lava con agua desionizada hasta que no se observe turbidez en las aguas de lavado al añadir dos gotas de una solución 0,1 M de nitrato de plomo. Finalmente, los carbones activados se secan a 383 K durante 2 horas y se almacenan en envases plásticos en atmósfera de nitrógeno.

La nomenclatura de los carbones activados es la siguiente: CAG, carbón activado granular de partida y CAGCIT, CAGTAR, CAGEDTA los carbones activados impregnados con ácido cítrico, ácido tartárico y ácido etilen-diamino-tetra-acético respectivamente.

Caracterización Físicoquímica

Fisiorción de Gases

El área superficial, volumen de poro y microporosidad estrecha se determinan por fisiorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K en un equipo automático Autosorb 3B Quantachrome mediante la aplicación de los modelos BET y Dubinin- Radushkevich respectivamente.

Análisis próximo

El análisis próximo de los carbones activados se lleva a cabo de acuerdo a las normas ASTM, para cada proceso: determinación de humedad norma ASTM 2867 (2004); determinación del contenido de materia volátil norma ASTM 5832 (2003); determinación del contenido total de cenizas norma ASTM 2866 (2004); determinación del contenido de carbono fijo por diferencia respecto a los demás ensayos del análisis próximo.

Espectroscopia FTIR

La región del infrarrojo permite observar las bandas de vibración de grupos superficiales presentes en la superficie del carbón activado. La muestra se prepara, pulverizándola y conformando una pastilla con KBr, que se analiza en un equipo Nicolet Impact 410 FT-IR.

Titulación Boehm

La determinación de la acidez y basicidad total se lleva a cabo por el método de Boehm. Se pesan 0,500 g del carbón activado granular y se mezclan con 50 mL de solución de NaOH 0,1 M y con 50 mL de solución de HCl 0,1 M, respectivamente. Las soluciones se mantienen en agitación y temperatura constante durante cinco días. Se titula una alícuota de 10 mL de cada solución en contacto con el carbón activado, con las soluciones de ácido o base estandarizadas correspondientes⁸.

Determinación del pH en el punto de carga cero.

Método de Titulación de Masas

Se pesa cada uno de los carbones activados preparados en un rango entre 0,010 a 0,600 g y se colocan en frascos de vidrio de 50 mL con 20 mL de solución de cloruro de sodio, NaCl 0,1 M. Los frascos se tapan, se agitan y se mantienen a temperatura constante de 298 K durante 48 horas, posteriormente se mide el pH de cada una de las soluciones. El punto de carga cero se determina como el pH al cual tiende la curva de pH en función de la masa de la muestra⁹.

Determinación de la entalpía de inmersión

Se determinan las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno mediante el uso de un micro calorímetro de conducción calor¹⁰. Para las determinaciones se toma 0,100 g de carbón activado y se depositan en una ampolleta de vidrio que se acopla en el interior de la celda del equipo. Se colocan 10 mL del líquido en una celda de acero inoxidable, se estabiliza la temperatura y se comienza el registro térmico por medio de una señal de potencial eléctrico de salida de los sensores, luego se realiza la inmersión de la muestra en el líquido, se registran los cambios térmicos resultantes y por último se registra un post-período durante 20 minutos al final del cual se realiza la experiencia de calibración eléctrica^{10,12}.

Adsorción de iones Ni (II), Co (II) y Cd (II)

Se determina la adsorción de los iones metálicos en los carbones activados de partida y modificados para soluciones de los iones Ni (II), Cd (II) y Co (II) de 500 mg.L⁻¹,

¹, que se preparan con reactivos grado analítico marca Merck®, para el níquel a partir de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, para el cadmio a partir de $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ y para el cobalto a partir de $CoCl_2$ utilizando agua doblemente destilada. La lectura de las concentraciones de los iones una vez se lleva a cabo la adsorción se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, ANALYST 300.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 1 y 2 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 respectivamente, como se observa los carbones activados exhiben isotermas de adsorción de N_2 tipo IVa, en estas isotermas la condensación capilar se observa por la presencia de un pequeño bucle de histeresis, esta comienza a ocurrir para los poros más anchos aproximadamente de 4 nm; denotando una baja proporción de mesoporosidad acompañado de una microporosidad amplia en todos los carbones activados. Los valores del volumen de microporo son obtenidos mediante la aplicación del modelo de Dubinin Raduskevich¹³. Para las isotermas de adsorción de CO_2 se observa, para el rango de presiones relativas, que estas presentan la forma típica de sólidos microporosos

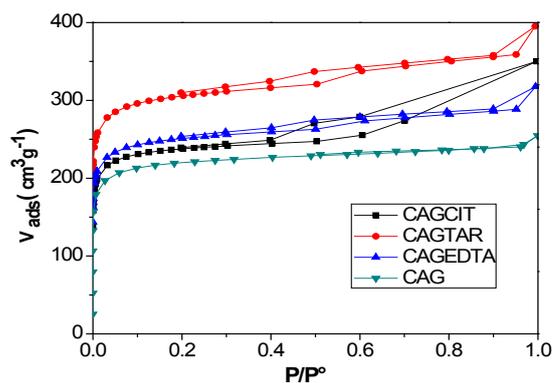


Figura 1. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los carbones activados modificados y el carbón activado sin modificación.

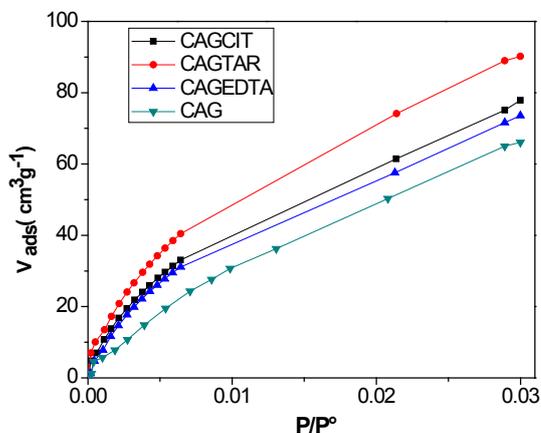


Figura 2. Isotermas de adsorción de CO_2 a 273K de los carbones activados modificados y el carbón activado sin modificación.

Tabla 1. Parámetros texturales de los carbones activados determinados a partir de las isotermas de N₂ y CO₂ a 77 K y 273 K.

Muestra	N ₂					CO ₂
	Área BET (m ² g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	V _{Meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _t (cm ³ g ⁻¹)	E ₀ (kJmol ⁻¹)	V _n (cm ³ g ⁻¹)
CAG	842	0,36	0,04	0,38	7,10	0,33
CAGCIT	913	0,37	0,17	0,54	7,33	0,23
CAGTAR	1171	0,47	0,14	0,61	7,64	0,34
CAGEDTA	960	0,39	0,10	0,49	7,55	0,25

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para la caracterización textural a partir de los datos experimentales de la adsorción de N₂ y CO₂, estos son: área superficial calculado por el modelo BET, el volumen de microporo (V₀) estimado por el modelo DR, volumen de mesoporo (V_{Meso}), volumen total de poro (V_t) calculado a la presión de relativa de 0,99 y la microporosidad estrecha (V_n) de los materiales que fue evaluada por aplicación del modelo DR a los datos experimentales de adsorción de CO₂; la densidad usada para el N₂ líquido a 77 K y CO₂ a 273 K fueron 0,808 y 1,023 g.mL⁻¹ respectivamente.

Los valores de área superficial BET para el carbón activado granular y los carbones activados modificados se encuentran entre 842-1171 m²g⁻¹. El volumen de microporo y de microporosidad estrecha se encuentran entre 0,36-0,47 cm³g⁻¹ y 0,23-0,34 cm³g⁻¹, respectivamente. Los resultados de los parámetros texturales son comparables con los reportados para carbones activados obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos que pueden alcanzar valores de área superficial hasta de 2400 m²g⁻¹ y volumen de poro 1,4 cm³g⁻¹ 14-18. Además se presentan las energías características de adsorción (E₀) de las cuatro muestras las cuales fueron calculadas empleando el método de DR, se observan diferencias en un rango entre 3,2-7,6 % (7,33-7,64 kJmol⁻¹) con respecto al CAG sin modificar (7,10 kJmol⁻¹). Es decir, las impregnaciones con los ácidos orgánicos producen un cambio en la afinidad del adsorbato-adsorbente. Los valores obtenidos para E₀ se correlacionan de manera directamente proporcional con los parámetros texturales área superficial BET, V₀ y V_n.

En los carbones activados modificados con los tres agentes quelantes se observa un aumento en el área superficial con respecto a la muestra del carbón activado granular sin modificación ya que sumado a la incorporación de grupos superficiales oxigenados también se introducen cadenas de carbono que interactúan con el N₂ y el CO₂ que se emplean en la caracterización de los carbones activados¹⁹; el proceso de sonicación que se usa para la impregnación del carbón activado con los agentes quelantes favorece el contacto entre el sólido y las soluciones para que las moléculas de dichos agentes se incorporen a la estructura del carbón activado; el equilibrio entre estos procesos determina finalmente el efecto sobre el área superficial de los sólidos²⁰⁻²², el carbón activado que presenta los mayores valores de área superficial, volumen de microporo y microporosidad estrecha corresponde a la muestra CAGTAR con valores de 1171 m²g⁻¹, 0,47 cm³g⁻¹ y 0,34 cm³g⁻¹, respectivamente. En todos los materiales se observa concor-

dancia con respecto a los volúmenes de microporo y microporosidad estrecha obtenidas.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos del análisis próximo de cada uno de los carbones activados. Se observa que el porcentaje de humedad de las muestras se encuentra entre 14,8 a 16,0 %, siendo mayor en las muestras modificadas, tomando en cuenta que las muestras modificadas presentan mayor número de sitios con los cuales interactúan las moléculas de agua, incrementando el carácter hidrofílico de la superficie del carbón activado.

El porcentaje de materia volátil está entre 14,5 y 25,9 %, se observa que este parámetro aumenta, con respecto al carbón activado de partida CAG, en las muestras que fueron modificadas superficialmente con los agentes quelantes, ya que su incorporación promueve la presencia de grupos químicos con oxígeno sobre la superficie del sólido, específicamente para el caso del CAGTAR²³ que se descomponen como materia volátil. El carbono fijo de los sólidos disminuye conforme aumenta el material volátil.

Tabla 2. Análisis próximo de los carbones activados

Muestra	% Humedad	% Materia Volátil	% Cenizas	% Carbono Fijo
CAG	14,8	14,5	2,96	67,6
CAGCIT	16,0	24,2	1,29	58,8
CAGTAR	15,7	25,9	2,24	56,0
CAGEDTA	15,4	21,8	2,23	60,6

La Figura 3, muestra los espectros infrarrojos obtenidos para el carbón activado de partida y las muestras modificadas. Se observa que después del proceso de modificación con los agentes quelantes existe un aumento de las intensidades de los picos que son característicos de grupos funcionales oxigenados y de materiales tipo carbonosos.

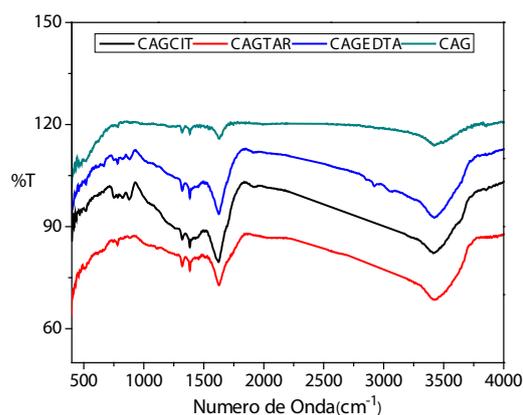


Figura 3. Espectros FTIR de los tres carbones modificados y el carbón de partida.

Los espectros IR de los carbones activados presentan cuatro bandas de interés: una ubicada entre a 3200 a 3600 cm⁻¹ asociada a vibraciones de estiramiento O-H en alcoholes y ácidos carboxílicos, otra alrededor de 2900 cm⁻¹, en el CAGEDTA, asociado con grupos de ácidos carboxílicos y carbonilos, una

tercera a 1530 cm^{-1} asociada a grupos quinonas y a 1700 cm^{-1} asociada vibraciones de estiramientos C-OH de grupos alcoholes^{24,25}.

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para la acidez y basicidad total mediante titulaciones Boehm y la determinación del pH en el punto de carga cero de los carbones activados. Los resultados de las titulaciones Boehm se presentan como densidad de grupos por unidad de área. A partir de los resultados obtenidos se evaluaron los cambios producidos en la química superficial del carbón activado de acuerdo con la modificación a la que fue sometido.

Tabla 3. Densidad de grupos ácidos y básicos y pH en el punto de carga cero.

Muestra	Acidez Total (moléculas/nm ²)	Basicidad Total (moléculas/nm ²)	pH _{PCC}
CAG	0,141	0,065	5,40
CAGCIT	0,199	0,078	5,98
CAGTAR	0,177	0,090	6,21
CAGEDTA	0,168	0,096	6,22

El carbón activado de partida CAG presenta en sus grupos superficiales, una acidez total mayor con respecto a la basicidad total, por lo que el carácter de la superficie es ácida lo que se evidencia por un valor en el pH_{PCC} de 5,40. Las modificaciones que ocurren en la superficie del carbón activado de acuerdo al agente quelante de impregnación, se reflejan tanto en la cantidad de grupos ácidos y básicos como en los valores del pH en el punto de carga cero, pH_{PCC}.

Para los carbones activados modificados se observa un aumento en el pH_{PCC} que puede atribuirse a la incorporación de los agentes quelantes sobre los grupos ya existentes en la superficie del carbón activado lo que produce un cambio en los balances de carga y un incremento en los electrones π desapareados que se manifiesta en un aumento en la basicidad total como se muestra en la Tabla 3²⁶.

Con respecto a la determinación de las entalpías de inmersión de los carbones activados modificados en benceno, la Figura 4 presenta las curvas de potencial eléctrico en función del tiempo para el proceso de inmersión. Se observa que el pico que se produce por la interacción entre el carbón activado y el solvente es mayor para el carbón activado que se modifica con ácido tartárico, CAGTAR y menor para carbón que se impregna con EDTA, CAGEDTA.

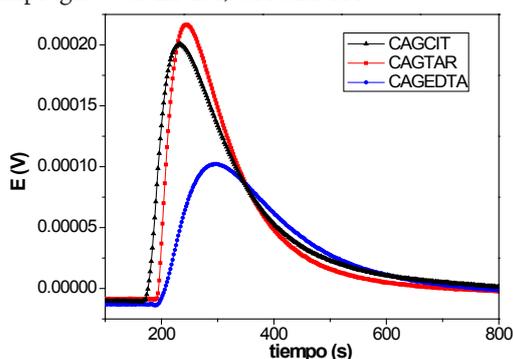


Figura 4. Termogramas de inmersión en benceno de los tres carbones activados modificados

En la Figura 5 se muestran las isotermas en solución acuosa de la muestra CAGEDTA, en diferentes soluciones a distintas concentraciones de los tres iones metálicos de este estudio; mostrando una mayor cantidad adsorbida para los iones de Cobalto, con una adsorción intermedia para iones de Níquel y por último se observa una menor cantidad adsorbida para los iones Cadmio cuya isoterma muestra un comportamiento diferente al de los iones Ni(II) y Co(II). Las isotermas muestran que el proceso de modificación superficial de los carbones activados con los agentes quelantes tiene influencia sobre el proceso de adsorción de estos iones.

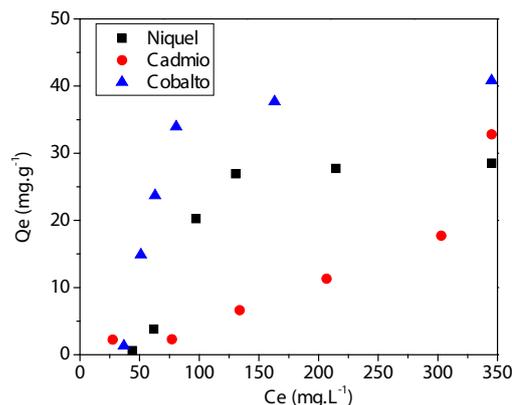


Figura 5. Isotermas en solución acuosa del carbón activado modificado con EDTA, en diferentes soluciones de Ni(II), Cd(II) y Co(II).

En la Tabla 4 se presentan los resultados de las entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno con las cantidades adsorbidas de los iones metálicos, Qe, desde una solución con concentración de $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada uno de estos. Las entalpías de inmersión son de carácter exotérmico y se relacionan con el proceso superficial que se lleva a cabo entre el sólido y el líquido. Se obtienen entalpías de inmersión en benceno con valores entre $-73,87$ y $-143,80\text{ Jg}^{-1}$, estos valores evidencian una correlación con el área superficial de los sólidos, evidenciando cambios en las características químicas y texturales del carbón activado de partida por la impregnación con los ácidos orgánicos.

Tabla 4. Entalpías de inmersión de los carbones activados en benceno y cantidad adsorbida de los iones metálicos desde una solución acuosa de $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Carbón activado	$\Delta\text{Him}_{\text{C}_6\text{H}_6}$ (Jg ⁻¹)	Qe		
		Ni(II) (mg·g ⁻¹)	Cd(II) (mg·g ⁻¹)	Co(II) (mg·g ⁻¹)
CAG	-106,4	22,8	22,9	35,5
CAGCIT	-137,6	30,4	32,5	41,2
CAGTAR	-143,8	26,4	33,9	40,9
CAGEDTA	-73,87	28,5	32,8	40,8

En la Figura 6 se relacionan la cantidad adsorbida de cada uno de los iones metálicos, Qe, y el área superficial BET de los carbones activados, se observa que al aumentar el valor del área superficial, en los carbones activados modificados, la capacidad de ad-

sorción aumenta y se mantiene alrededor de un valor, lo que indica que el área superficial no es el factor que más afecta la adsorción de los iones metálicos, para el Ni(II) se observa inicialmente un aumento en la capacidad de adsorción para el carbón activado CAGCIT y para los otros dos carbones activados una disminución en la adsorción.

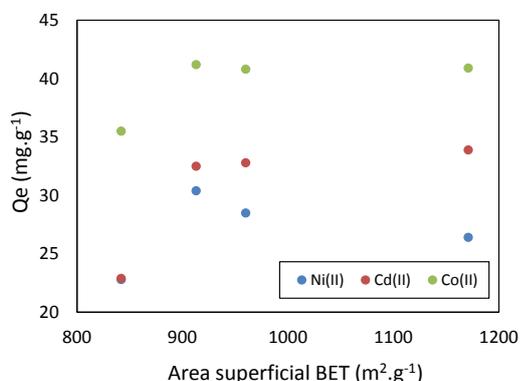


Figura 6. Relación entre el área superficial BET y la cantidad adsorbida, Q_e , de los iones metálicos sobre los carbones activados.

En la Figura 7 se presenta la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y la cantidad adsorbida de los iones metálicos en los sólidos.

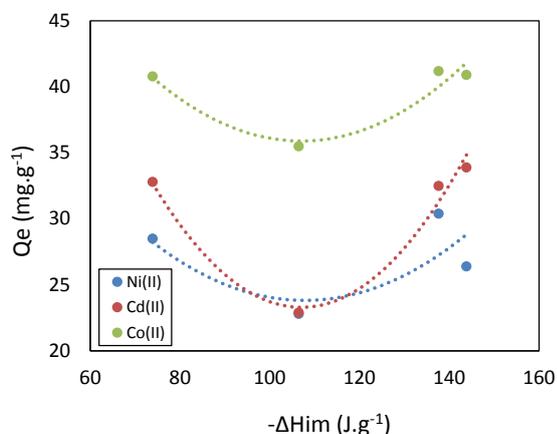


Figura 7. Relación entre las entalpías de inmersión en benceno y el Q_e de los carbones activados en los diferentes metales.

La entalpía de inmersión de sólidos porosos, como los carbones activados, en líquidos apolares es proporcional al área superficial de los sólidos y refleja las interacciones no específicas entre el sólido y el líquido; sin embargo los resultados que se encuentran en este trabajo muestran que el carbón activado modificado con EDTA muestra un comportamiento distinto ya que presenta el valor de entalpía de inmersión más bajo del conjunto de sólidos sin ser el que presenta menor valor de área superficial, lo que indica que se produce un tipo de interacción diferente que genera menos energía total en el proceso de inmersión. La Figura 7

muestra que al realcionar la entalpía de inmersión de los carbones activados en benceno y las cantidades adsorbidas de los iones (se señala la tendencia mediante líneas punteadas), el carbón activado de partida presenta un mínimo en las gráficas que indican la influencia de las modificaciones superficiales en la adsorción de los iones Ni(II), Cd(II) y Co(II).

CONCLUSIONES

Se obtienen carbones activados con diferentes características texturales, que presentan valores de área superficial BET entre 842 y 1171 m².g⁻¹, el volumen de microporo y de microporidad estrecha presentan valores entre 0,36-0,47 cm³.g⁻¹ y 0,23-0,34 cm³.g⁻¹, respectivamente.

El carbón activado que presenta los mayores valores de área superficial, volumen de microporo y microporidad estrecha corresponde a la muestra CAGTAR con valores de 1171 m².g⁻¹, 0,47 cm³.g⁻¹ y 0,34 cm³.g⁻¹, respectivamente.

La caracterización entálpica de los carbones activados en benceno muestra un aumento en los valores de la entalpía de inmersión con el aumento en los valores del área superficial BET y con el aumento en el valor del volumen de microporos, con excepción del carbón activado modificado con EDTA, que presenta el menor valor de entalpía de inmersión de -73,9 J.g⁻¹.

Los iones Ni(II) y Co(II) presentan mayor adsorción en el carbón activado modificado con ácido cítrico, CAGCIT, en tanto que los iones Cd(II) se adsorben en mayor cantidad en el carbón activado modificado con ácido tartárico, CAGTAR, lo que indica que el proceso para este ion se realiza por medio de un tipo de interacción diferente con respecto a los otros dos iones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia, Dirección de Investigación de la Sede Bogotá (DIB) y al Programa de Jóvenes Investigadores de Colciencias Convocatoria 617 del 2013. Además, al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al Acta de Acuerdo entre los Departamentos de Química de las dos universidades.

REFERENCIAS

1. Rivas, G.T. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. *Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Granada. España.* 2006, pp 11-39.
2. Madrid, L. "Heavy metals": Reminding a long-standing and sometimes forgotten controversy. *Geoderma.* **2010**, 155, 128-129.
3. Silvestre-Albero, A.; Gonçalves, M.; Itoh, T.; Kaneko, K.; Endo, M.; Thommes, M. Rodríguez-Reinoso, F.; Silvestre-Albero, J. Well-defined me-

- soporosity on lignocellulosic-derived activated carbons. *Carbon*. **2012**, 50, 66–72.
4. Rodríguez-Reinoso F. El carbón activado como adsorbente universal, en: Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá. Ediciones Uniandes. **2007**, 1-42
 5. Rodríguez-Reinoso, M. Molina Sabio. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**. 76, 271-294.
 6. Giraldo L.; Moreno J.C. Determinación de la entalpía de inmersión y capacidad de adsorción de un carbón activado en soluciones acuosas de plomo. *Revista Colombiana de Química*. **2004**, 33, 87-97.
 7. Chen, J.; Wu, S.; Chong, K. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*. **2003**, 1, 1979–1986
 8. Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. **1994**, 32, 759-769.
 9. Kosmulski, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. II. Update. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 275, 214–224.
 10. Rodríguez, G.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Evaluación de la señal generada en un calorímetro de conducción de calor en la determinación de entalpías de inmersión para caracterización de sólidos porosos. *Afinidad*. **2009**, 66, 1-9.
 11. Menendez, J. A. On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review. *Thermochim Acta*. **1998**, 312, 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, 171-178.
 13. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Kenneth S.W. Sing Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015.
 14. Ioannidou, O.; Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. *Renew Sust Energ Rev.* **2007**, 9, 1966-2005
 15. Jagtoyen, M.; McEnaney, B.; Stencel, J. Activated Carbons from Bituminous Coals by Reaction with H₃P₀4: Influence of Coal Cleaning. *Fuel Process Technol.* **1993**, 2, 85–96.
 16. Md. Zahangir, Alam.; Suleyman, A. M.; Noraini, K. Production of activated carbon from oil palm empty Fruit bunches for removal of Zinc. Twelfth International Water Technology Conference, IWTC12 Alexandria, Egypt. 2009, pp 373-383
 17. Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Caturla, F.; Sellys, M. J. Development of porosity in combined Phosphoric acid- carbon dioxide activation. *Carbon*. **1996**, 4, 457-462.
 18. Zuo, S.; Yang, J.; Liu, J.; Cai, X. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. *Fuel Process Technol.* **2009**, 7–8, 994–1001
 19. Daud W.; Houshamnd A. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry*. **2010**, 19, 267–279.
 20. Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso F. Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2009**, 120, 62–68.
 21. 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. 2000; pp 293-297.
 22. Yin, C.; Aroua, M.; Daud, W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*. **2007**, 52, 403-411
 23. Daud, W. M. A. W.; Houshamnd, A. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry*. **2010**, 19, 267-279.
 24. Salame, I.; Bandosz, T. Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation. *J Colloid Interf Sci.* **1999**, 210, 367–374.)
 25. Sun, Ch.; Berg, J. A review of different techniques for solid surface acid-base characterization. *Adv Colloid Interfac.* **2010**, 105, 151-175.
 26. Bandosz, J.T. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. Elsevier Science. New York. 2006. pp. 159-185.