



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química



Adsorción de tolueno en carbón activado. Estudio teórico-experimental preliminar.

POR
Ximena Angélica Vargas Araneda

*Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de
Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico*

Docente guía:
Ximena García
Claudia Ulloa

Docente comisión:
Claudio Zaror

Enero. 2024
Concepción (Chile)

© 2024, *Ximena Angélica Vargas Araneda*

© Ximena Angélica Vargas Araneda.

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Resumen

La emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) por parte de las industrias constituye una significativa fuente de contaminación ambiental. Esta problemática incide directamente en la salud y comodidad de las comunidades circundantes, dando lugar a diversas afecciones atribuidas a concentraciones superiores a los umbrales permitidos de COVs en el entorno. En respuesta a este desafío, la aplicación de la adsorción en carbón activado (CA) ha emergido como una solución destacada debido a su eficacia, bajo costo y capacidad de reutilización.

Por ello, se realizó un estudio teórico-práctico que abarcó desde un análisis bibliográfico de investigaciones sobre adsorción de COVs, hasta la definición, diseño y aplicación de un procedimiento experimental, a nivel de laboratorio, para desarrollar experimentos de adsorción de manera replicable. La misma consta de una secuencia de pasos que incluyen: (i) acondicionamiento del CA, (ii) preparación de muestras, (iii) medición de datos y (iv) construcción de la isoterma de adsorción de Tolueno (TOL), seleccionado como compuesto modelo, en CA. Se usaron dos técnicas de análisis, a saber, termogravimetría (TG) y cromatografía de gases (CG).

Se confirmó la reproducibilidad del procedimiento experimental seleccionado a través de la realización de 3 pruebas idénticas, las que arrojaron un error cuadrático medio (ECM) de 0,83 (%). Luego, se estudió el comportamiento de la adsorción de TOL en CA a distintas concentraciones, obteniendo la isoterma de adsorción a 22°C, donde la máxima capacidad de adsorción experimental fue de 263 (*mg/g*), aunque se observó un promedio en 255 (*mg/g*) como máximo para diferentes concentraciones. Además, se propuso que, por cada microlitro de tolueno, debe haber al menos 7,5 (*mg*) de CA para asegurar una adsorción sobre el 90%. Finalmente, se ajustaron los datos experimentales a los modelos de Langmuir (LM), Freundlich (FR) y Dubinin-Radushkevich (D-R), obteniendo que el modelo de isoterma D-R fue el que mejor predijo el comportamiento de la adsorción de TOL sobre CA.

Se recomienda repetir las pruebas a menor concentración de tolueno, para otra sustancia odorífera, como acetona; utilizar el método de columna dinámica y aplicar tratamientos de mejora al CA como impregnación de Cu.

Abstract

The emission of volatile organic compounds (VOCs) by industries constitutes a significant source of environmental pollution. This problem directly affects the health and comfort of the surrounding communities, giving rise to various conditions attributed to concentrations higher than the permitted thresholds of VOCs in the environment. In response to this challenge, the application of adsorption on activated carbon (AC) has emerged as a prominent solution due to its effectiveness, low cost and reusability.

Therefore, a theoretical-practical study was carried out that ranged from a bibliographic analysis of research on VOC adsorption, to the definition, design, and application of an experimental procedure, at the laboratory level, to develop adsorption experiments in a replicable manner. It consists of a sequence of steps that include: (i) AC conditioning, (ii) sample preparation, (iii) data measurement and (iv) construction of the adsorption isotherm of Toluene (TOL), selected as a compound. model, in CA. Two analysis techniques were used, namely thermogravimetry (TG) and gas chromatography (GC).

It was validated that the proposed experimental procedure was reproducible through the performance of 3 identical tests, which yielded an ECM of 0,83 (%). Then, the behavior of the adsorption of TOL in CA-s at different concentrations was studied, obtaining the adsorption isotherm at 22°C, where the maximum experimental adsorption capacity was 263 (*mg/g*), although stability was observed around 255 (*mg/g*) maximum for different concentrations. Furthermore, it was proposed that, for every microliter of toluene, there must be at least 7,5 (mg) of CA-s to ensure adsorption of over 90%. Finally, the experimental data were fitted to the Langmuir (LM), Freundlich (FR) and Dubinin-Radushkevich (D-R) models, obtaining that the D-R isotherm model was the one that best predicted the behavior of the adsorption of TOL on CA-s.

For greater clarity in the study, it is recommended to repeat the tests at a lower concentration; with another odoriferous substance, such as acetone; use the dynamic column method and apply improvement treatments to the AC such as Cu impregnation

Agradecimientos

*A mi familia querida,
por darme los recursos y las capacidades para llegar hasta este punto.*

*A los docentes de la universidad, a los del DIQ,
especialmente a aquellas que me asesoraron en la construcción de mi memoria de título,
ya que sin ellos no hubiera podido alcanzar este sueño.*

*A mis amistades del alma,
por no dejar que me rindiera a medio camino.*

*Y a mi gato, Kuro, mi fiel acompañante,
por darme un gran motivo para salir adelante.*

Gracias.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Contexto	1
1.2. Estado del Arte	2
2. Objetivos.....	5
3. Materiales y metodología.....	6
3.1. Materiales.....	6
3.2. Estudio de las propiedades fisicoquímicas de la adsorción de TOL en CA.....	7
3.3. Procedimiento experimental para pruebas de adsorción.....	7
3.3.1. Acondicionamiento del CA y preparación de muestras.....	7
3.3.2. Medición de datos	8
3.3.3. Construcción de la isoterma	11
3.4. Modelación de la adsorción de TOL en CA.....	13
3.4.1. Modelo de isoterma de Langmuir (LM)	13
3.4.2. Modelo de Freundlich (FR)	13
3.4.3. Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	14
3.4.4. Estimación de la incertidumbre	15
4. Resultados y Discusión.....	16
4.1. Estudio de la adsorción de tolueno sobre carbón activado	16
4.2. Selección y aplicación de pruebas de adsorción de tolueno en CA	18
4.2.1. Selección de condiciones y procedimiento para las pruebas	18
4.2.2. Aplicación de pruebas de adsorción	21
4.3. Aplicación de modelos de isoterma de adsorción	25
4.3.1. Modelo de isoterma de Langmuir.....	25
4.3.2. Modelo de isoterma de Freundlich.....	27
4.3.3. Modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)	29
5. Conclusiones	35
6. Referencias	37

Anexos

Anexo A. Acerca de la adsorción de TMA y MM en CA.	40
Anexo B. Cálculo de la densidad aparente y real.....	41
Anexo C. Ejemplo de cálculo de un punto para la isoterma de adsorción.	42
Anexo D. Pruebas de determinación de la metodología.....	43
Anexo E. Datos experimentales de pruebas de adsorción con 20 uL de tolueno.	43
Anexo F. Datos experimentales de pruebas blanco de CA-s.	44

Anexo G. Datos experimentales de pruebas de adsorción con 40 uL de tolueno.....	44
Anexo H. Datos experimentales de pruebas de adsorción con 80 uL de tolueno.....	44
Anexo I. Datos experimentales de pruebas de adsorción con 10 uL de tolueno.....	45

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades del tolueno.....	6
<i>Tabla 2. Densidad aparente y real del lecho adsorbente.</i>	6
<i>Tabla 3. Propiedades del adsorbato</i>	7
<i>Tabla 4. Pérdida de masa para distintas dosis de CA-s.</i>	9
Tabla 5. Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir.	27
Tabla 6. Parámetros del modelo de isoterma de Freundlich.	28
Tabla 7. Parámetros del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (1).	30
Tabla 8. Parámetros del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (2).	32
Tabla 9. Comparación del error para los 3 modelos de isoterma evaluados.	33

Índice de imágenes

<i>Figura 1. Partes de la muestra de adsorción. (1) Dosis de CA-s, (2) Headspace de interacción, (3) Papel absorbente impregnado de tolueno.</i>	8
Figura 2. Termograma idealizado de pérdida de masa versus tiempo para la muestra 24 de 200,4 mg y 20 μ L.....	9
Figura 3. Esquema del procedimiento experimental seleccionado.	17
Figura 4. Pérdida de masa en la termobalanza para muestras de pruebas iniciales.	19
Figura 5. Termograma en triplicado para dosis CA-s 50 (mg) con 20 (μ L) de tolueno.....	20
Figura 6. Adsorción del tolueno respecto a la dosis de CA-s.	22
Figura 7. Isoterma de adsorción de tolueno en CA-s a 22°C y presión ambiental.	24
Figura 8. Ajuste al modelo de isoterma de adsorción de Langmuir en su a) forma no lineal y b) forma lineal.	26
Figura 9. Ajuste al modelo de isoterma de adsorción de Freundlich en su a) forma no lineal y b) forma lineal.	28
Figura 10. Ajuste al modelo de isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich considerando la ecuación (26) en su a) forma no lineal y b) forma lineal.	30
Figura 11. Ajuste al modelo de isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich considerando la ecuación (27) en su a) forma no lineal y b) forma lineal.	31
Figura 12. Comparación de los modelos de isoterma de LM, FR y D-R (1) y (2).....	33

Nomenclatura

Alfabeto romano

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>
C_e	Concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L).
K_{LM}	Constante de afinidad de Langmuir para determinado par adsorbato-adsorbente (L/mg)
K_{FR}	Potencial de adsorción de Freundlich para determinado par adsorbato-adsorbente.
m_0	Masa CA-s + tolueno en el vial de prueba de adsorción después del proceso de adsorción.
m_0'	Masa CA-s + tolueno en el crisol de la termobalanza al iniciar el tratamiento térmico.
m_1	Masa inicial de CA-s cargada al vial de prueba de adsorción.
m_2	Masa CA-s + tolueno + humedad ambiental en el vial después del proceso de adsorción.
m_2'	Masa CA-s + tolueno + humedad ambiental cargado a la termobalanza inicialmente.
m_3'	Masa CA-s después del tratamiento térmico en termobalanza.
$m_{tol,0}$	Masa de tolueno cargada al sistema experimental.
$m_{tol,ads}$	Masa de tolueno adsorbida en el CA-s dentro del vial de prueba.
$m_{tol,ads}'$	Masa de tolueno adsorbida en el CA-s dentro del TGA.
MM_{tol}	Masa molar del tolueno (g/mol).
n	Parámetro relacionado a la heterogeneidad de la superficie de Freundlich.
N	Número de puntos considerados en una muestra para estimar el error cuadrático medio.

n_0	Moles iniciales de tolueno en la prueba de adsorción.
$n_{tol,ads}$	Moles de tolueno adsorbido en el CA-s dentro del vial de prueba.
P_f	Porcentaje de masa final entregado en el termograma de una muestra sometida a termobalanza.
P_h	Porcentaje de CA-s + TOL libre de humedad entregado en el termograma de una muestra sometida a termobalanza.
Q_e	Capacidad de adsorción del adsorbente para un adsorbato determinado (mg/g).
$Q_{m,D-R}$	Capacidad de adsorción máxima del adsorbente según el modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (mg/g).
$Q_{m,LM}$	Capacidad de adsorción máxima del adsorbente según el modelo de isoterma de Langmuir (mg/g).
R	Constante de los gases ideales.
T	Temperatura absoluta.
V	Volumen del vial de prueba.
V_{disp}	Volumen disponible dentro del vial para el gas.
$V_{disp,f}$	Volumen disponible dentro del vial para el gas después del proceso de adsorción.
$V_{disp,i}$	Volumen disponible dentro del vial para el gas antes del proceso de adsorción.
V_{lecho}	Volumen ocupado por el lecho de CA-s dentro del vial.
$V_{lecho,f}$	Volumen ocupado por el lecho de CA-s dentro del vial después del proceso de adsorción.
$V_{lecho,i}$	Volumen ocupado por el lecho de CA-s dentro del vial antes del proceso de adsorción.
V_{tol}	Volumen de tolueno líquido inyectado al sistema.

Alfabeto griego

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>
β	Constante asociada a la energía de adsorción del modelo Dubinin-Radushkevich (kJ^2/mol^2).
ρ_{ap}	Densidad aparente de un sólido.
$\rho_{ap,CA-s}$	Densidad aparente del lecho de CA-s puro.
$\rho_{ap,CA-s+tol}$	Densidad aparente del lecho de CA-s + tolueno.
ρ_{tol}	Densidad del tolueno.

Generales

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>
CA-s	Carbón activado seco.
CA	Carbón activado.
CG/GC	Cromatografía de gases.
COV/VOC	Compuestos orgánicos volátiles.
CVN/VNC	Compuestos volátiles nitrogenados.
CVS/VSC	Compuestos volátiles sulfurados.
<i>D-R</i>	Modelo de isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich.
<i>ECM</i>	Error cuadrático medio.
<i>EE/RECM</i>	Error estándar.
<i>EPAM</i>	Error porcentual absoluto medio.
<i>FR</i>	Modelo de isoterma de adsorción de Freundlich.
<i>LM</i>	Modelo de isoterma de adsorción de Langmuir.
<i>MM</i>	Metil mercaptano.
<i>OMS</i>	Organización mundial de la salud.
<i>HR</i>	Humedad relativa.
<i>TG</i>	Termogravimetría.
<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico.
<i>TMA</i>	Trimetilamina.
<i>TOL</i>	Tolueno.

1. Introducción

1.1. Contexto

Según el Artículo 3 del Decreto Supremo 105/2018 del Ministerio de Medio Ambiente, se define Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) como: *“Toda sustancia química que, a excepción del Metano, contenga átomos de carbono e hidrógeno (que puedan ser sustituidos por otros átomos como halógenos, oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo) y que a 20°C tenga una presión de vapor mayor o igual a 0,01 kPa, o que tenga una volatilidad equivalente según condiciones particulares de uso, manipulación y/o almacenamiento. Se incluye en esta definición la fracción de creosota que sobrepase este valor de presión de vapor a la temperatura indicada de 20°C”*.

La exposición a COV en el hogar es algo que en numerosos países ha sido regulado debido a los riesgos que supone para la salud. En Estados Unidos, según el Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) y la Environmental Protection Agency (EPA), los límites de exposición aguda y crónica establecidos para el tolueno son 0,1 y 2,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente [1], [2]. En Chile, a la fecha se encuentra aprobada la primera normativa respecto a COVs en el Decreto 5/2023 del Ministerio de Medio Ambiente: Norma Primaria De Calidad Del Aire Para El Compuesto Orgánico Volátil Benceno, que establece la concentración anual de benceno en 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Los COVs se presentan en forma de partículas, rocíos y gases. Se encuentran en casi todas las industrias de procesos, incluyendo las industrias: química, farmacéutica, de celulosa y papel, refinería de petróleo y gas, minería y derivados, procesamiento de alimentos, ganadera y de aguas residuales, entre otras varias [3].

Los COVs pueden no causar efectos adversos en la población mientras su concentración se mantenga baja. Sin embargo, algunas complicaciones a la salud asociadas a la exposición crónica a COVs son: irritación en la piel, convulsiones, intoxicación, cáncer, daño al hígado, daño a los riñones, daño cerebral y asma. Ellas se encuentran especialmente en población sobre 60 años e infantes. [4], [5], [6]. Además, son responsables de los malos olores asociados a procesos químicos que forman parte de la producción industrial [3]. Durante los pasados 5 años se han reportado diversos incidentes y emergencias vinculados a contaminantes del aire que han generado alarma pública y preocupación en las

autoridades sanitaria y ambiental de Chile, más en las zonas de sacrificio como Puchuncaví-Quintero en la región de Valparaíso, o Coronel en la región del Biobío.

Estas características los vuelven parte de los contaminantes más indeseados en los efluentes de proceso y, con ello, sujetos de importante investigación y estudio para generar formas eficientes y factibles de eliminarlas de las emisiones a la atmósfera [7], [8], [9].

Dentro del entorno industrial, existen diversos métodos de combatir la presencia de COV, tales como: oxidación térmica, oxidación catalítica, oxidación fotocatalítica, tratamientos biológicos, depuradores, condensación y adsorción en medios porosos [1], siendo esta última la más aplicada para la eliminación y recuperación de estas sustancias en el tratamiento de agua potable, aguas residuales, corrientes de gases industriales y ambientes de aire interior [10].

La adsorción en carbón activado (CA) ha sido foco de atención debido a cualidades como la posibilidad de recuperación del producto para reutilizarlo, su alta eficiencia en la eliminación de sustancias a bajas concentraciones y su bajo costo [9], [10], [11], así como sus diversos orígenes, ya que puede ser fabricado a partir de carbón mineral, cáscaras de nueces, coco u otras frutas y vegetales, lignito, aserrín y polímeros sintéticos; así como también se han propuesto carbones activados de lodos secos (residuo del tratamiento de aguas), almidón, arroz, etc. [7], [12], [13], [14].

De esta forma, se ha decidido estudiar la adsorción del tolueno, perteneciente a los COV, sustancia emitida en la mayoría de las industrias presentes en la Región del Biobío, e iniciar experimentos preliminares de adsorción en carbón activado.

1.2. Estado del Arte

La adsorción de COV normalmente se realiza por fisisorción. Hay 3 métodos que dominan el estudio de la adsorción de COV en materiales porosos, siendo útiles para estimar las isotermas de adsorción: (i) método volumétrico estático, (ii) método de columna dinámica, y (iii) método gravimétrico [15]. Según la bibliografía consultada los métodos (i) y (iii) son los más adecuados para la adsorción de tolueno en carbón activado [9], [15], [16], [17]. A pesar de esto, la quimisorción es capaz de aumentar la eficiencia de la adsorción en algunas sustancias con propiedades como pH, electrones libres o ciertos compuestos superficiales que podrían interactuar químicamente con la superficie del carbón activado [18].

El (i) método volumétrico estático, también se conoce como método de volumen constante. En él, la capacidad de adsorción se obtiene por la diferencia de concentración entre la condición inicial y la de equilibrio. Los experimentos de adsorción se realizan en una cámara hermética, con una presión (concentración) inicial medida. A medida que ocurre la adsorción, la concentración disminuye hasta el equilibrio, datos con los que se trabaja. [15]

En el (ii) método de columna dinámica, el adsorbente se empaqueta en una columna de prueba, a través de la cual se hace pasar un flujo de aire que transporta una concentración constante de VOC. La concentración se monitorea continuamente. La capacidad de adsorción se puede calcular mediante la diferencia entre la masa de VOC integrada de entrada y salida hasta la penetración completa, es decir, cuando la concentración de salida es idéntica a la concentración de entrada. El método de columna dinámica requiere la generación de COV a un ritmo constante y un control continuo de la concentración durante el período de prueba.

En el (iii) método gravimétrico la capacidad de adsorción se obtiene a partir del cambio de peso del adsorbente durante la adsorción. Este método requiere de una balanza electrónica de alta exactitud. Este método sólo puede ser aplicado en experimentos de adsorción de una sustancia pura, pues no es capaz de diferenciar entre una sustancia y otra durante la adsorción.

Un factor adicional a la concentración, temperatura y presión de los experimentos, es la humedad relativa (HR), que, según lo ha reportado [15] afecta el proceso de adsorción de COV, ya que las moléculas de agua compiten con los COV por los espacios de adsorción y causan el bloqueo de los meso y microporos. Si bien se recomienda mantener la humedad por debajo del 60%, también se ha informado que los COV halogenados son los que más afectados se ven ante altos niveles de humedad, mientras que en los COV aromáticos este efecto mostró ser mucho más débil [19].

Originalmente se trabajaría con trimetilamina (TMA), sustancia odorífica presente en los procesos asociados a la industria pesquera y de alimentos; y metil mercaptano (MM), presente en los procesos de producción de celulosa y papel y refinería de petróleo. Los umbrales de olor para ambas se encuentran en el orden de la milésima (0,001ppm TMA y 0,007ppm MM) y son fácilmente identificables debido a sus distinguidos olores a pescado y repollo podrido [12]. Debido a las condiciones disponibles en el laboratorio y lo intenso de su olor en pequeñas concentraciones, fue necesario cambiar de sustancias blanco para la

experiencia, optando por el tolueno, que forma parte de los compuestos orgánicos volátiles (COV), es fácilmente reconocible por su aroma, su umbral de olor es más alto y no presenta las complicaciones que suponía trabajar con TMA y MM en el laboratorio. Más información acerca de estas sustancias se encuentra en el Anexo A

El tolueno ($C_6H_5CH_3$) o metilbenceno, es un hidrocarburo que se presenta en condiciones ambientales en forma de líquido transparente e incoloro, volátil e inflamable que forma mezclas explosivas con el aire. Es uno de los COV más comunes de encontrar en las emisiones de muchas industrias [20]. Tiene un característico olor dulce que se percibe de manera agradable. Se ha visto que el fenómeno de mayor relevancia en la adsorción es la difusión superficial de las sustancias sobre el carbón activado [15]. En pruebas de adsorción sobre carbón activado, el tolueno suele presentar isotermas de Tipo I [1], [20]. A pesar de que el carbón activado es un buen adsorbente para el tolueno y otros COV naturalmente, ha mostrado mejoras significativas en su capacidad de adsorción al someterse a tratamientos de impregnación de ácido/base [21], de metales como cobre (Cu) [9], [13] o a distintas temperaturas de activación [11], [16], [22].

La isoterma de adsorción describe el comportamiento de equilibrio de los adsorbentes cuando la temperatura es constante. Grafica la capacidad de adsorción (Q_e) del adsorbente en función de la presión parcial o la concentración de equilibrio (C_e) del adsorbato. Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), pueden categorizarse en seis tipos basados en la forma de la isoterma. Un fenómeno identificable a través de la forma de la isoterma es la histéresis, cuya explicación radica en que la presión de vapor relativa debería ser mayor al llenar los poros que al vaciarlos [23]. Esta información gráfica permite definir si la adsorción y desorción son procesos análogos.

A partir de distintos enfoques en los que se han analizado las isotermas de adsorción, han surgido variados modelos que pretenden ajustar y predecir los datos obtenidos de los experimentos desde la termodinámica, la cinética de proceso o las curvas características. Ellos son de mayor o menor complejidad según los parámetros que utilizan y los datos requeridos, basándose su mayoría en los modelos de Henry y Langmuir [24]. Los datos experimentales de isoterma de adsorción de tolueno sobre CA-s se han ajustado principalmente a 3 modelos de isoterma en la literatura: el modelo de Langmuir (LM), el modelo de Freundlich (FR) y el modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) [11], [15], [22]. De ellos, el modelo de Langmuir mostró mejor ajuste bajo condiciones similares [15].

2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es estudiar la adsorción en carbón activado de tolueno, sustancia modelo de los compuestos orgánicos volátiles (COV). Como objetivos específicos se presentan:

- A partir de experiencias descritas en la literatura, seleccionar, implementar y aplicar test de adsorción de Tolueno en carbón activado.
- Estudiar el efecto de la cantidad de adsorbato y de la dosis de adsorbente sobre la capacidad de adsorción de Tolueno en carbón activado.
- Modelar el proceso de adsorción de tolueno en carbón activado mediante distintos modelos de adsorción en el equilibrio.

3. Materiales y metodología

3.1. Materiales

Como materiales para los experimentos, se utilizó carbón activado comercial Pittsburgh, tipo CAL 12x40 producido por la empresa Calgon Carbon; tolueno analítico (>99,9%) de Sigma-Aldrich, y materiales de laboratorio como balanza (sensibilidad de 0,0001 g), jeringa para cromatografía de gases (10 μ L) marca Hamilton, pinzas, papel parafilm, papel absorbente, campana de extracción, etc. Se describen las propiedades del adsorbente en la Tabla 1. Los equipos críticos fueron un horno de vacío (Heraeus), un equipo de análisis termogravimétrico (NETZSCH STA 409 PC) y un cromatógrafo de gases (GC Systems - 7890A GC), equipado con una columna capilar (HP-5 Columns 30m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m), analizado con una fibra de carboxeno/polidimetilsiloxano (85 μ m CAR/PDMS Stabble Flex™/SS Blue plain), ubicado por la facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción.

Tabla 1. Propiedades del carbón activado Pittsburgh seleccionado (CA).

Propiedad	Valor
Tamaño medio de partícula, mm	0,9 – 1,10
Número de Yodo, mg/g	1050 (min)
Número de melaza	250 (min)
Humedad (empaquetado), p/p%	2 (max)
Número de abrasión	75 (min)
Densidad (aparente), g/cc	0,440 – 0,540
Malla US 12 [1,70mm], p/p%	5,0 (max)
< Mallas US 40 [0,425mm] (PAN), p/p%	4,0 (max)

Además, se determinan en laboratorio los parámetros de densidad para el lecho del adsorbente antes y después de ser sometido a adsorción, como se explica en el Anexo A, obteniendo los resultados de la Tabla 2.

Tabla 2. Densidad aparente y real del lecho adsorbente.

Propiedad	CA-s puro	CA-s c/ tol
Densidad aparente, g/ml	0,39	0,41
Densidad real, g/ml	0,44	0,46

En la Tabla 3 se describen las propiedades químicas del adsorbato, incluyendo temperaturas para el análisis de la desorción a través de tratamientos térmicos de termobalanza. Se destaca entre ellas la temperatura de ebullición del tolueno (110°C), ya que se espera presenciar una mayor desorción del tolueno a partir de ella.

Tabla 3. Propiedades del adsorbato tolueno (TOL).

Propiedades	Tolueno
Punto de fusión (°C)	-95
Punto de ebullición (°C)	110,6
Masa Molar (g/mol)	92,14
Densidad (kg/m³)	867

3.2. Estudio de las propiedades fisicoquímicas de la adsorción de TOL en CA

Se buscó en sitios de investigación científica antecedentes de otros experimentos relacionados a la adsorción de tolueno en carbón activado. Luego de seleccionar aquellos pertinentes a la materia, se buscó un procedimiento experimental adecuado para llevar a cabo las pruebas de adsorción del presente estudio.

3.3. Procedimiento experimental para pruebas de adsorción

3.3.1. Acondicionamiento del CA y preparación de muestras

Se prepararon muestras de carbón activado seco (CA-s), de manera que la interacción adsorbato-adsorbente ocurra únicamente entre la fase gas del tolueno y la superficie del carbón activado. Antes de su utilización el carbón activado se somete a secado en un horno horizontal a 105°C durante 3 días. Luego, para cada ensayo se cargó una determinada masa (m_1) de C.A-s (5 - 300 mg), en adelante dosis de CA-s, en un tubo eppendorf (1,5 mL), donde posteriormente se introduce papel absorbente en la tapa (aprox 25 mg), el cual se impregna con un volumen dado de tolueno en fase líquida (20-80µL) que se adiciona mediante el uso de una jeringa Hamilton. El papel absorbente evita el goteo de TOL sobre el CA y, por ende, la interacción del adsorbato en fase líquida con el carbón activado.

En la Figura 1 se muestra el sistema recién descrito, donde se distingue claramente el lecho de CA-s formado en el fondo del eppendorf (1), el área de fase gas dentro del eppendorf (2) y el papel absorbente que es impregnado con tolueno (3). El eppendorf se cierra, se

aísla con papel Parafilm para evitar fugas, y se deja reposar durante 3 días a temperatura ambiente de 22 °C a fin de permitir la evaporación y posterior adsorción del TOL en el CA.

Para el método cromatográfico, (GC), la metodología seguida fue análoga. Sólo se cambió el eppendorf por un vial de GC (20 ml) y se fijó la cantidad de tolueno en 20 (µL).

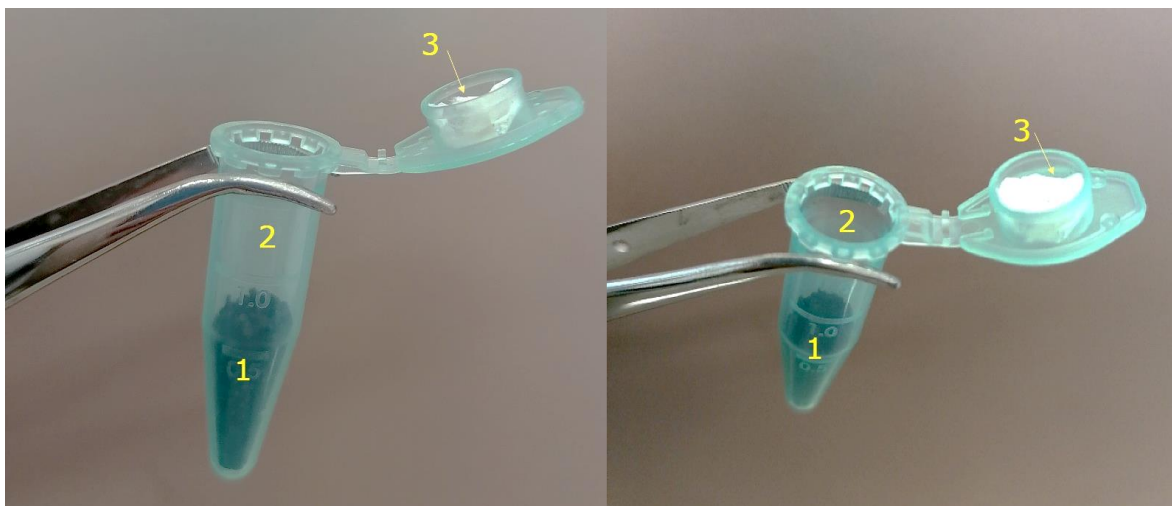


Figura 1. Sistema experimental para la adsorción de TOL en CA-s. (1) Dosis de CA-s, (2) Headspace de interacción, (3) Papel absorbente impregnado de tolueno.

3.3.2. Medición de datos

Para determinar la cantidad de Tolueno adsorbido se aplicaron dos metodologías: i) Método termogravimétrico y ii) Método cromatográfico.

Método termogravimétrico: El análisis termogravimétrico es un método de análisis térmico en el cual la masa de una muestra se mide a lo largo del tiempo a medida que cambia la temperatura. Una muestra del carbón que ya ha adsorbido el tolueno en el eppendorf, fue sometido a tratamiento térmico para su análisis termogravimétrico (TGA).

Se usó un tiempo de tratamiento de 85,5 min, aumentando la temperatura a una razón de 4°C/min hasta 300°C durante los primeros 60 minutos y manteniendo la temperatura estable en 300 °C en el tiempo restante. El equilibrio fue supuesto cuando la variación del porcentaje de pérdida de masa se redujo a menos que el 0,005% por más de 10 minutos. Se utilizaron masas de carbón activado cercanas a los 30 mg en el TGA, a excepción de aquellos experimentos que se realizaron usando dosis de CA-s menores a dicho valor.

Se define el porcentaje de humedad a través de “pruebas blanco” (Anexo D) que representan la pérdida de humedad de carbón sin ser expuesto al tolueno, entregando un estimado en porcentaje de pérdida de masa en el TGA que no está asociado a la desorción de tolueno sino a la pérdida de humedad. En la Tabla 4 se aprecia que estas pérdidas fluctúan entre 3 y 4.2% que equivalen a contenidos de humedad entre 4.2 y 7.4%p/p.

Tabla 4. Pérdida de masa para distintas dosis de CA-s.

Masa de carbón activado	Pérdida de masa	Humedad (% p/p)
50 mg	2,97 %	7,4
200 mg	4,50 %	4,5
300 mg	4,20 %	4,2

En la Figura 2 se expone un termograma idealizado. De él se extraen los datos de porcentaje de masa final (P_f), con el cual se calcula la masa de carbón activado después de la desorción (m_3); el porcentaje donde la muestra de CA-s es libre de humedad (P_h), con el cual se calcula la masa inicial (m_0') de CA-s+TOL cargados en la termobalanza y; además, se recupera el dato inicial de la masa de CA-s+TOL+ humedad ambiental cargado al equipo (m_2'), que se considera una alícuota de la masa final del experimento (m_2).

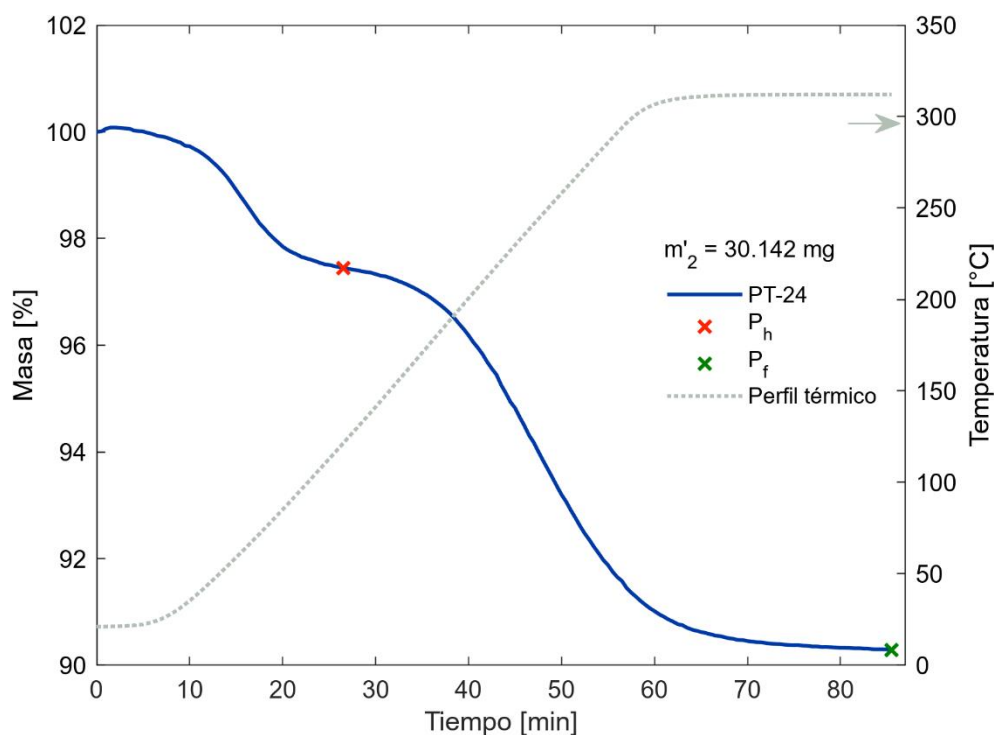


Figura 2. Termograma idealizado de pérdida de masa versus tiempo para la muestra 24 de 200,4 mg y 20 µL.

La masa inicial (m_0') se calcula según:

$$m_0' = m_2' \cdot P_h \quad (1)$$

La masa final (m_3) se calcula según:

$$m_3 = m_2' \cdot P_f \quad (2)$$

Y con dichos datos se calcula la cantidad de tolueno adsorbida como:

$$m_{tol,ads}' = m_0' - m_3 \quad (3)$$

Esta masa es necesaria para el cálculo de la capacidad de adsorción (Q_e). Además, teniendo en consideración la masa inicial de tolueno en el eppendorf (sistema) ($m_{tol,0}$):

$$m_{tol,0} = V_{0,tol} \cdot \rho_{tol} \quad (4)$$

Es posible calcular el porcentaje de tolueno adsorbido del sistema como:

$$\text{Tolueno adsorbido del sistema} = \frac{m_{tol,ads}'}{m_{tol,0}} \times 100 \quad (5)$$

Este porcentaje fue utilizado para el estudio de la eficacia de cada dosis de CA-s para captar el tolueno al que fueron expuestas.

Método cromatográfico: La cromatografía de gases es una técnica analítica que se utiliza para separar y analizar compuestos volátiles de una mezcla, mediante adsorción diferenciada en un columna específica.

Muestras de la fase gaseosa presente en el vial de GC (20 μ L) ('headspace') luego de la adsorción de TOL sobre CA-s, fueron sometidas a análisis mediante cromatografía de gases (GC). Se aplicó el análisis cromatográfico a sólo dos muestras lo cual es insuficiente para realizar la curva de calibración, por lo que se utilizó para llevar a cabo mediciones cualitativas de detección de tolueno en el sistema a través del cromatograma obtenido. Debido a la reducida cantidad de muestras analizadas por cromatografía de gases, sólo se construyeron isotermas de adsorción con datos obtenidos por el método termogravimétrico.

Isotermas de adsorción: Se graficó la capacidad de adsorción en el equilibrio (Q_e) en función de la concentración de tolueno (C_e). Ambos parámetros representan al estado de equilibrio de la adsorción, cuya relevancia recae en su precisión para estimar la efectividad

y compatibilidad durante la interacción adsorbente-adsorbato. Se consideró que los tres días de reposo después de generarse el contacto entre tolueno y CA, fueron suficientes para alcanzar la condición de equilibrio.

La capacidad de adsorción en el equilibrio, de manera particular, representa la cantidad de adsorbato que es capaz de retener el adsorbente en unidades de masa de adsorbato por masa de adsorbente. Es la máxima capacidad de adsorción del adsorbente en las condiciones experimentales. La dosis de adsorbente se satura de adsorbato y deja de captarlo. En general, se calcula según la siguiente relación:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m_1} \quad (6)$$

Donde V es el volumen que ocupa el adsorbato, m_1 es la masa de CA + TOL + humedad cargada inicialmente al eppendorf, C_0 es la concentración inicial de tolueno en el eppendorf y C_e es la concentración de equilibrio en el eppendorf. Para construir las isotermas de adsorción a partir de los datos obtenidos de TGA se utiliza el perfil termogravimétrico entregado por la termobalanza y los datos anexados al mismo.

3.3.3. Construcción de la isoterma

Considerando la cantidad de tolueno adsorbida en el carbón, calculada a partir de la masa cargada al TG (m'_0), el porcentaje de CA sin humedad (P_h) y la masa final en el tratamiento térmico (m_3), se puede calcular la capacidad de adsorción (Q_e) con la siguiente relación:

$$Q_e = \frac{m'_{tolads}}{m'_0} \quad (7)$$

Para calcular la concentración de equilibrio (C_e) se utilizó la relación entre la capacidad de adsorción y la concentración inicial (C_0) y final o de equilibrio del adsorbato mostrada en la ecuación (4), de manera que:

$$C_e = C_0 - \frac{Q_e \cdot m_1}{V_{disp,f}} \quad (8)$$

Fue necesario calcular la concentración inicial en la fase gas, para lo cual se supuso que la totalidad del tolueno impregnado en el papel absorbente se vaporizó. Esto es factible debido al extenso tiempo de residencia y la alta volatilidad del tolueno. La evaporación completa

del tolueno se verificó mediante seguimiento del peso del papel absorbente utilizado. Con ello, se considera la concentración inicial:

$$C_0 = \frac{n_0 \cdot MM_{tol}}{V_{disp,i}} \quad (9)$$

Donde se consideran los cambios de unidades pertinentes para obtener la concentración en miligramos de tolueno por litro. Además, es necesario calcular el volumen de la fase gas al inicio del experimento ($V_{disp,i}$), que fue estimado usando la densidad aparente del lecho de carbón activado seco puro. La dosis de CA-s cargada al inicio de la prueba (m_1) se dividió por el valor de densidad aparente del CA-s puro, de manera que:

$$V_{lecho,i} = \frac{m_1}{\rho_{ap,CA-s}} \quad (10)$$

Y así, se obtiene el volumen disponible dentro del eppendorf al inicio del experimento:

$$V_{disp,i} = V - V_{lecho,i} \quad (11)$$

Siendo V el volumen total del sistema (1,5 ml). El valor de n_0 se calcula a partir del volumen de tolueno líquido usado en la muestra, transformándolo a masa ($m_{tol,0}$) con su densidad a 22°C (ρ_{tol}) y luego a moles con su masa molar (MM_{tol}) según:

$$n_0 = \frac{(V_{tol} \cdot \rho_{tol})}{MM_{tol}} \quad (12)$$

Esto es posible debido a que se sabe que la cantidad de moles no varía a menos que se produzca una reacción química y el tolueno no sufre reacciones al impregnarse en el papel absorbente o en el carbón activado. Luego, se calcula la concentración de equilibrio (C_e) por balance de masa en el sistema, considerando que:

$$C_e = \frac{(n_0 - n_{tol,ads})}{V_{disp,f}} \quad (13)$$

El cálculo de $V_{disp,f}$ considera la ecuación (8) utilizando la densidad aparente del CA-s con tolueno ($\rho_{ap,CA-s+tol}$) y la ecuación (9) utilizando el volumen ocupado por el lecho de CA-s más tolueno al final del experimento ($V_{lecho,f}$). Se consideran las transformaciones de

unidades necesarias para que la concentración de equilibrio o final se entregue en unidades de masa de adsorbato por volumen (mg/L).

Repitiendo esto para cada muestra se pudo construir la isoterma de adsorción con los pares de capacidad de adsorción y concentración de equilibrio (Q_e v/s C_e) obtenidos de cada experimento. En el Anexo B se presenta un ejemplo de cálculo.

3.4. Modelación de la adsorción de TOL en CA

3.4.1. Modelo de isoterma de Langmuir (LM)

Para las sustancias consideradas en el diseño, el modelo de Langmuir se rige por la siguiente expresión:

$$Q_e = \frac{Q_{mLM} \cdot K_{LM} \cdot C_e}{1 + K_{LM} \cdot C_e} \quad (14)$$

O bien, su forma lineal [24]:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{mLM}} + \frac{1}{C_e \cdot K_{LM} \cdot Q_{mLM}} \quad (15)$$

Siendo q_{mL} y K_L los parámetros propios del modelo, que representan la capacidad máxima de adsorción (mg/g) y la constante de afinidad de Langmuir (L/mg), respectivamente. Ellos se obtienen a partir del gráfico de $\frac{1}{Q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$ de los datos experimentales, usando la pendiente (S_{LM}) y el intercepto (I_{LM}) de la gráfica obtenida según:

$$Q_{mLM} = \frac{1}{I_{LM}} \quad (16)$$

$$K_{LM} = \frac{1}{Q_{mLM} \cdot S_{LM}} \quad (17)$$

Estos parámetros permiten ver el ajuste del modelo al comparar la gráfica de los datos experimentales y aquella que se obtiene usando las ecuaciones (1) y (2).

3.4.2. Modelo de Freundlich (FR)

La expresión no lineal del modelo de Freundlich es:

$$Q_e = K_{FR} \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (18)$$

Aunque también se puede encontrar en su forma lineal [24]:

$$\log(Q_e) = \log(K_{FR}) + \frac{1}{n}\log(C_e) \quad (19)$$

Donde K_F y $1/n$ son los parámetros propios del modelo, representando al potencial de adsorción y la heterogeneidad de la superficie respectivamente. Estos parámetros son dependientes de la temperatura y se calculan a partir de la gráfica $\log(Q_e)$ vs $\log(C_e)$, donde la pendiente (S_{FR}) tomará el valor de $1/n$ y $\log(K_{FR})$ aparece como la intercepción (I_{FR}) de la gráfica, según:

$$K_{FR} = \exp(I_{FR}) \quad (20)$$

$$\frac{1}{n} = S_{FR} \quad (21)$$

Cuando $1/n$ es mayor que cero ($0 < 1/n < 1$) la adsorción es favorable, en cambio, cuando $1/n$ es mayor que uno ($1/n > 1$) la adsorción no es favorable, además, cuando $1/n = 1$ el proceso se considera irreversible.

3.4.3. Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

A diferencia de los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich, el modelo de Dubinin-Radushkevich se basa en una ecuación semiempírica, la cual es:

$$Q_e = Q_{mDR} \cdot \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2) \quad (22)$$

O bien su expresión linealizada [24]:

$$\ln(Q_e) = \ln(Q_{mDR}) - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (23)$$

Donde $Q_{m,DR}$ y β son los parámetros propios del modelo de isoterma, simbolizando la máxima capacidad de adsorción (mg/g) y la constante asociada a la energía de adsorción (kJ^2/mol^2), respectivamente. Se obtienen a partir del gráfico $\ln(Q_e)$ vs ε^2 , donde a partir de la pendiente (S_{DR}) y la intercepción (I_{DR}) se utilizan las siguientes relaciones:

$$\beta = S_{DR} \quad (24)$$

$$Q_{mDR} = \exp(I_{DR}) \quad (25)$$

En este modelo es crucial el cálculo correcto de ε , sin embargo, en la literatura se proponen dos métodos para su estimación, siendo el primero y más común [24]:

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (26)$$

Y el segundo [25]:

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_s}{P_e}\right) \quad (27)$$

Esta diferencia es importante, pues se puede obtener un cuarto parámetro (E), que simboliza la energía libre (kJ/mol):

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (28)$$

Cuando la magnitud de E es menor que 8 (kJ/mol), el proceso fue de adsorción física; sin embargo, cuando E está entre 8 y 16 (kJ/mol), el proceso fue adsorción química [25].

3.4.4. Estimación de la incertidumbre

La incertidumbre para el ajuste de los modelos se estimó a través del error estándar, de manera que primero se calculó el error cuadrático medio (ECM) para cada ajuste según:

$$ECM = \frac{\sum(x - \tilde{x})^2}{N} \quad (29)$$

Donde x es el valor experimental obtenido, \tilde{x} es el valor predicho por el modelo y N es la cantidad de puntos considerados en la sumatoria. Con ello, se calculó el error estándar (EE) o RECM como:

$$EE = RECM = \sqrt{ECM} \quad (30)$$

Ello se le aplicó al ajuste lineal y no lineal de cada modelo. Los errores del ajuste lineal de cada uno no son comparables, ya que ellos dependen de las magnitudes de los datos iniciales, sin embargo, en los ajustes no lineales sí son comparables.

Además, se trabajó con el error porcentual absoluto medio (EPAM):

$$EPAM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x - \tilde{x}}{x} \right| \quad (31)$$

Que permite evaluar en porcentaje cuánto se aleja el modelo de los datos experimentales.

4. Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos se exponen a continuación según los objetivos planteados para el trabajo: estudiar la influencia de las características del carbón activado en su capacidad de adsorción de tolueno, seleccionar, implementar y aplicar pruebas de adsorción de tolueno en carbón activado y modelar la curva de equilibrio de adsorción de tolueno en carbón activado.

4.1. Estudio de la adsorción de tolueno sobre carbón activado

Previo a la puesta en marcha de un procedimiento experimental, fue necesario realizar un estudio bibliográfico amplio para establecer condiciones apropiadas y conocer qué resultados esperar de los experimentos, pudiendo así descartar o aceptar la metodología propuesta. Fue necesario empezar por la base, donde se define que la adsorción de odorantes ambientales en fase gaseosa sobre carbón activado sigue un proceso general de adsorción en el que las moléculas de la corriente de gas entran en contacto y se adhieren a una superficie sólida [18]. Luego, se determinó que el proceso de adsorción de tolueno sobre carbón activado era fisisorción, por lo que aplicar el método gravimétrico era una manera adecuada de estudiarlo [9], [15], [16], [17], además, esto confirma la posibilidad de poder estudiar el proceso de desorción, ya que la fisisorción es un proceso reversible a través de tratamientos térmicos.

Debido a que inicialmente las sustancias blanco serían diferentes, se estudiaron varios posibles métodos, entre los cuales se encontró la norma ASTM D3467, sugerida por Nam et. al [13], un sistema sellado de columna dinámica con medición constante sugerido por Lee et. al [12] y un sistema de proceso batch con medición única en cromatógrafo, sugerido por Mobasser et. al [1]. La mayoría de los estudios se orientaban a la adsorción en columna dinámica, donde se construyen las curvas de ruptura o “breakthrough” para el estudio de la adsorción. Sin embargo, el estudio del proceso batch presentó ciertas ventajas. En primer lugar, no requiere la generación constante de un efluente gaseoso contaminante como en el proceso de columna dinámica [1], [11], [15], [20]. Esto, además de ser menos costoso, implica eliminar la dificultad añadida de mantener constante determinada concentración durante largos períodos de tiempo. Por otra parte, no requiere medición continua de la concentración para obtener la concentración de equilibrio [9], [15]. Una única medición es suficiente.

Debido a ello se decidió trabajar con una metodología de proceso de adsorción batch, a condiciones ambientales, ya que la adsorción se ve desfavorecida a altas temperaturas [13] y de esta manera sería más sencillo desarrollar los experimentos en el laboratorio. Además, se tomó como base la experimentación de Mobasser et al. [1], expuesta en la Figura 3, ya que, a excepción del cromatógrafo de gases, era posible replicar su método en las instalaciones disponibles. En el esquema se muestran los pasos a seguir, siendo: (1) añadir el material absorbente a los viales vacíos; (2) colocar los viales en un ángulo de 10° e inyectar los COV líquidos en un espacio hueco cerca de la abertura de los viales en un pequeño trozo de papel absorbente; (3) inyectar adsorbato en los viales; (4) sellar el vial con un sello de aluminio y una tapa con septa; (5) colocar los viales en tubos de centrifuga; (6) rotar las muestras durante 24 h; (7) colocar los viales de muestra en el muestreador automático GC-FID y (8) analizar la concentración del 'headspace' (fase gaseosa sobre el CA).

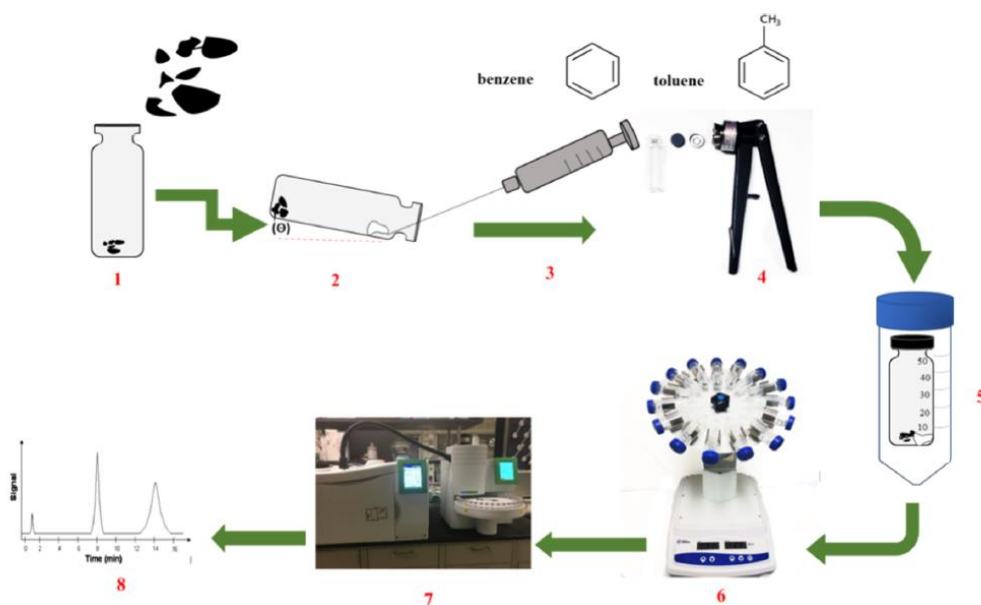


Figura 3. Esquema del procedimiento experimental seleccionado.

Luego de definir un procedimiento experimental conveniente entre los disponibles en la literatura, se estudiaron los resultados típicos. Usando esta metodología de medición, el estudio de la adsorción se realiza a través de la construcción de la isoterma de adsorción. En la adsorción de tolueno sobre carbón activado, la isoterma suele ser de Tipo I [1], [20], [25], lo que implica que el proceso no presenta histéresis, es decir, la energía de llenado y vaciado de poros (o de adsorción y desorción) es equivalente [23].

Respecto a la capacidad de adsorción esperada del carbón activado, los resultados reportados varían según el tipo de carbón, su origen, forma y acondicionamiento generan un rango entre 100 y 600 (*mg/g*). En el caso de Mobasser et. al [1] la capacidad de adsorción reportada es menor, pero debe tenerse en cuenta que no se usó carbón activado, sino un filtro de CA + zeolita, por lo que no corresponde comparar.

También, se mencionan en la literatura ciertos tratamientos de mejora para el CA, con los que la capacidad de adsorción de este aumenta debido a la alteración de ciertas características. Por ejemplo, Yi et al. [9] sugiere un tratamiento de impregnación con Cobre (Cu) a través de una solución de CuSO_4 , que aumentó la superficie BET del carbón activado así como la capacidad de adsorción. A pesar de que en el mismo se muestra que se alcanza un punto de saturación donde el Cu bloquea los sitios de adsorción, todos los CA tratados con la solución metálica reportaron mayores capacidades de adsorción que el carbón original sin tratar. No se exploraron estos aspectos en este trabajo.

Por último, entre los COV, Kim et al. [20] sugiere hacer experimentos comparativos con acetona. El tolueno (no polar; momento dipolar = 0,4 debye) es uno de los COV más emitidos en muchas industrias, mientras que la acetona (polar; momento dipolar = 2,9 debye) se puede recuperar de los gases de combustión en la producción de acetato. Diferentes estudios sugieren que la adsorción de los COVs se ve favorecida según el tamaño de la molécula, su peso, su presión de vapor y su punto de ebullición [7], [9], [20].

4.2. Selección y aplicación de pruebas de adsorción de tolueno en CA

4.2.1. Selección de condiciones y procedimiento para las pruebas

A través de la investigación bibliográfica, donde se encontraron metodologías experimentales diversas, se optó por adaptar la utilizada por Mobasser et. al [1], que aplica un proceso de adsorción batch según la metodología mencionada en la sección 4.2 del presente estudio. Si bien fue una adaptación, hay dos hitos importantes que diferencian ambas metodologías. Primero, la metodología de Mobasser et. al [1] consideraba que las muestras se mantendrían en agitación constante en una centrífuga durante 24 horas. Sin embargo, por disponibilidad de equipo, los experimentos de este trabajo se llevaron a cabo con la muestra en reposo, pero por un tiempo más prolongado de tres días. La ausencia de agitación probablemente provocó que la parte superior del lecho de CA-s formado en el eppendorf tuviera más interacción con el tolueno que la parte inferior. En segundo lugar, la

medición de datos se realizó a través de un tratamiento térmico provocando así la desorción del tolueno adsorbido en el CA, por lo que se trabajó sobre la cantidad de tolueno desorbida (que es igual a la cantidad adsorbida) en vez de la concentración de tolueno en la fase gas (headspace) remanente en el sistema mediante cromatografía de gases.

Una vez diseñada la metodología, se realizaron 13 pruebas, detalladas en el Anexo C, para determinar una desorción medible y un programa térmico adecuado en el TGA. Es importante considerar que en esta metodología se supuso que el proceso de adsorción de tolueno era reversible y no presentaría histéresis, basándose en resultados encontrados en las investigaciones de Mobasser et al. [1], Kim et al. [20] y Pei y Zhang [15].

Las primeras muestras, denominadas "PT-X" (prueba tolueno), donde "X" es el número correspondiente a la muestra realizada, usaron un tiempo de calentamiento de 55,8 minutos en la termobalanza, llevando la temperatura hasta 300°C. Con ello, se observó en los termogramas que la masa no lograba estabilizarse en un valor final constante, como se muestra en la Figura 4.

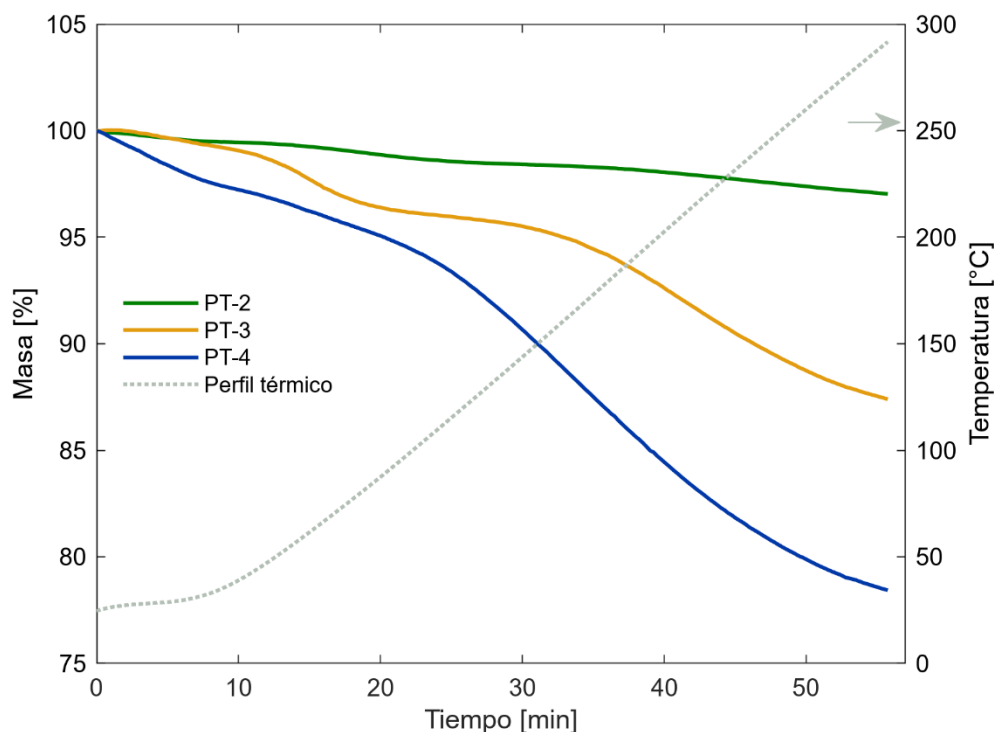


Figura 4. Pérdida de masa en la termobalanza para muestras de pruebas iniciales.

En vista de que el equilibrio debe estar asegurado para obtener los datos importantes de la adsorción, se amplió el tiempo en 30 minutos, es decir, un total de 85,5 minutos. La

temperatura se aumentó hasta 300°C durante los primeros 60 minutos a 4°C/min y se fijó en 300°C durante el tiempo restante, ya que de aumentar la temperatura en las condiciones de la termobalanza aumentaba la probabilidad de consumir el CA-s por sobre la desorción de tolueno. Con este nuevo programa térmico, el equilibrio se alcanzó alrededor de los 70 minutos, como se ve en la Figura 5, por lo que se conservó tal programa para el resto de las muestras.

Luego, al corroborar que las muestras alcanzaban el equilibrio deseado, se confirmó la replicabilidad del método de medición de datos haciendo un triplicado de muestras usando una dosis CA-s de 50 (mg) y 20 (µL) de tolueno. Se dejaron los viales en reposo durante 3 días a 22°C y presión atmosférica antes de provocar la desorción del tolueno mediante el tratamiento térmico antes descrito. A simple vista, las 3 muestras presentaron una curva de pérdida de masa similar. La primera muestra se diferenció en el primer escalón de estabilidad debido a que fue insertada a la termobalanza con una temperatura inicial mayor que las otras dos en estudio debido a menor tiempo de enfriamiento del equipo. Al igualarse las temperaturas su comportamiento se correspondió.

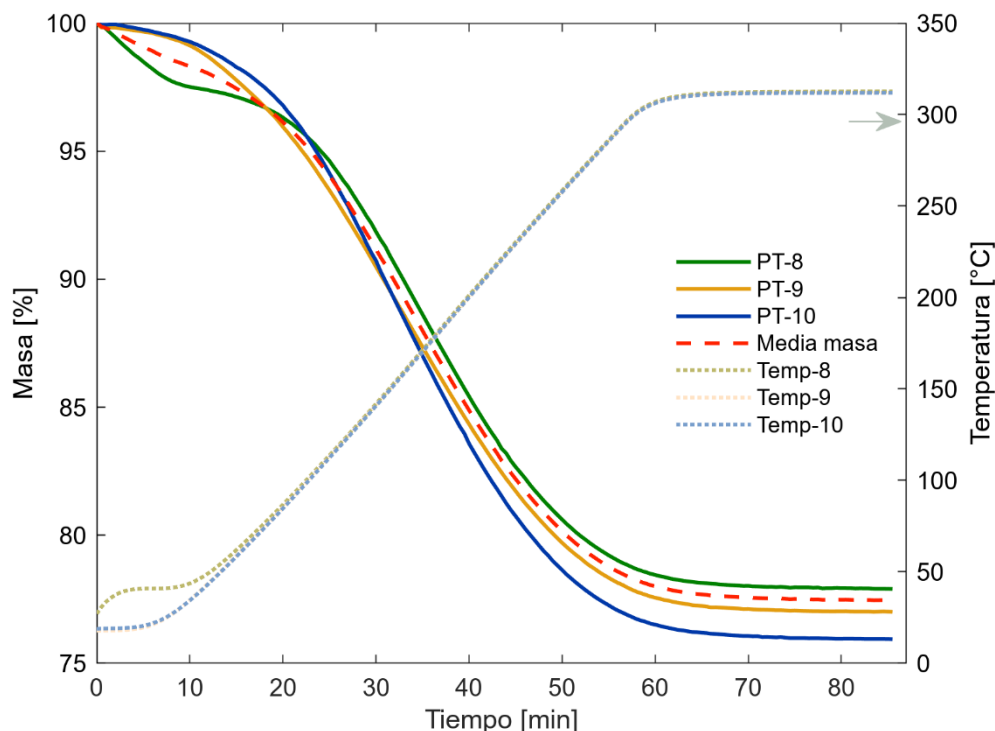


Figura 5. Termograma en triplicado para dosis CA-s 50 (mg) con 20 (µL) de tolueno.

Se calculó la desviación estándar y el error cuadrático medio (ECM) para la desorción del tolueno del CA-s en el tiempo obtenidas de estas muestras. El máximo ECM fue de 1,003%

de masa a cierto tiempo, además, el error estándar (EE) resultó en 0,83%, lo cual respalda que el método experimental es replicable ya que es un error reducido considerando la escala de 0 a 100 que se maneja al trabajar con porcentajes.

Una vez asegurada la replicabilidad del método experimental, se prepararon muestras con dosis entre 5 y 300 (mg) de CA-s expuestos a 10, 20, 40 y 80 (μL) de tolueno, los que se diferenciarán entre sí como dosis CAX-YT, variando la “X” según la dosis de CA-s y la “Y” según el volumen en microlitros de tolueno utilizado. Por ejemplo: para la muestra de dosis de CA-s de 200 mg y 40 μl de tolueno la denominación sería: CA(200)-40T. El detalle de estas muestras se encuentra en los Anexos F, G y H.

Respecto a las muestras estudiadas por cromatografía de gases, las condiciones fueron las utilizadas por Mobasser et al. [1], usando un programa térmico de 250 °C, a presión de 7,652 bar, temperatura del horno a 50°C en modo Splitless. Esto mostró dar resultados coherentes respecto a lo visto por el método termogravimétrico (TG).

4.2.2. Aplicación de pruebas de adsorción

Se estudió la adsorción de tolueno en CA-s desde dos enfoques: (i) la capacidad del CA-s de captar el tolueno presente en el ambiente, en este caso en el eppendorf, y (ii) las isotermas de adsorción del proceso.

Para evaluar el primer enfoque, se calculó el porcentaje de tolueno presente que fue adsorbido en el CA-s con la ecuación (5), lo que se muestra en el eje Y de la Figura 6, donde el eje X corresponde a la dosis de CA-s utilizada en la prueba. Se observa que la cantidad de tolueno adsorbida del sistema superó el 90% con distintas dosis de CA-s, dependiendo de la cantidad de tolueno presente. Además, muestra un crecimiento rápido hasta alcanzar los 50 mg para las muestras CX-10T y CX-20T, lo que coincide con resultados reportados por Mobasser et. al [1], quien alcanzaba el máximo de adsorción con esta dosis a bajas concentraciones de tolueno.

Esto también coincide con la tendencia de un crecimiento más lento en esta curva a medida que aumenta la concentración de tolueno, pues el carbón activado no será capaz de adsorber el mismo porcentaje de tolueno presente a menos que aumente la dosis en cierta proporción, ya que su capacidad de adsorción alcanza un máximo de saturación característico para este carbón en las condiciones del experimento.

Es posible ver del gráfico que, para cada dosis inicial de tolueno, el porcentaje de tolueno adsorbido fue diferente. Al estudiar la relación entre la dosis de CA-s y el volumen de tolueno cargado, al alcanzar el 90% fue posible notar una relación constante para los experimentos de 10, 20 y 40 μL , donde se estima una relación alrededor de 1 [μL] : 7,5 [mg], sin embargo, al aumentar el tolueno a 80 μL esa relación disminuye. Este cambio en la relación puede atribuirse a que la cantidad de tolueno disponible en el sistema, además de la humedad presente, ha mostrado afectar al proceso de adsorción de tolueno sobre CA granulado, obstruyéndose los sitios de adsorción antes de llegar a realizar el proceso esperado. Esto se ve en los análisis de Pei y Zhang [15], quienes demostraron que el comportamiento de la adsorción de TOL en CA cambia dependiendo de la concentración de TOL en la prueba.

Es importante también considerar que en los experimentos con 10, 20 y 40 μL la concentración dentro del sistema, obtenida por las ecuaciones (9) y (13), se mantenía entre 0,01 y 0,09 (% v/v), 0,1 y 2,1 (% v/v) y 0,4 y 4,3 (% v/v) respectivamente. Sin embargo, en el experimento con 80 μL la concentración aumenta, abarcando un rango entre 1,4 y 8,3 (% v/v), por lo que es normal que la adsorción cambie su comportamiento.

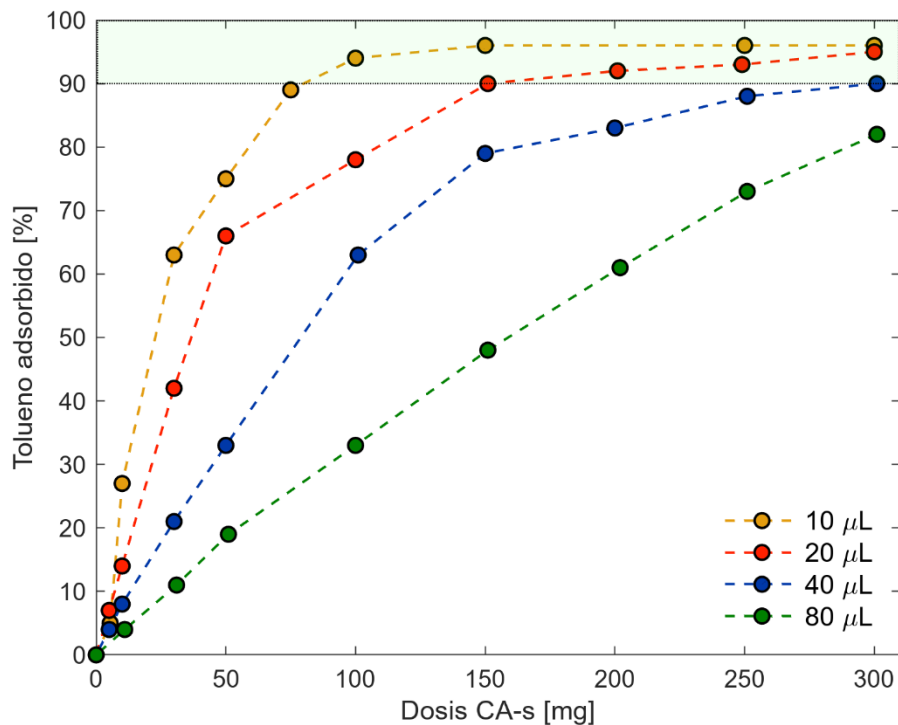


Figura 6. Efecto de la dosis de CA-s sobre la capacidad de adsorción de tolueno para distintas cantidades de tolueno líquido inyectado.

De lo observado, es posible concluir que en concentraciones 4,3 % v/v de tolueno, es necesario ocupar al menos 7,5 mg de CA-s por microlitro de tolueno para garantizar la adsorción de al menos un 90% del tolueno presente. Esto es válido sólo para experimentos de adsorción batch a condiciones ambientales con un tiempo de reposo de 3 días para permitir la vaporización y posterior adsorción del tolueno gaseoso.

De manera complementaria, se consideró el análisis cromatográfico para este enfoque, puesto que permitió detectar la presencia de tolueno en las muestras. Como fue indicado antes, en ambas se inyectaron 20 μ l de tolueno. En la primera de ellas no hubo CA, por ende, sólo se midió la vaporización efectiva del tolueno dentro del sistema, lo que fue detectado por el cromatógrafo mostrando picos de tolueno claramente. En la segunda muestra se utilizaron 300 mg de CA-s, con lo que, según el análisis termogravimétrico, debería haberse adsorbido en el CA por lo menos un 95% del tolueno inyectado originalmente. Los resultados de cromatografía no mostraron picos de tolueno, por lo que se concluyó que la totalidad del tolueno fue adsorbido. La diferencia entre un método y otro se atribuye a la distribución del CA-s dentro del vial, ya que en las muestras para CG se encontraba completamente expuesto, mientras que en los eppendorf para TG sólo se exponía directamente al gas una fracción de la superficie de CA-s. Por las razones expuestas en la sección **3.3.2 Medición de datos**, no se generaron en este trabajo más resultados mediante la aplicación de esta técnica.

Ahora bien, en relación con las isotermas de adsorción; en la Figura 7 se presenta la isoterma de adsorción en forma de la cantidad adsorbida en función de la concentración de tolueno en equilibrio. Como puede apreciarse, se obtiene prácticamente una curva de Tipo I según la IUPAC [23], cuya forma se mantiene continua al cambiar la carga inicial de tolueno. Adicionalmente se observa que, independiente de la dosis de CA-s y de la cantidad de tolueno, se obtiene una única curva de equilibrio. Este resultado demuestra el logro de la condición de equilibrio independientemente de la dosis de adsorbente (CA) y cantidad de tolueno inyectado, a pesar de no haber estado bajo control estricto de temperatura. Debido a esto, es posible denominarla como la isoterma de adsorción de tolueno a temperatura ambiente, considerando $22 \pm 1^\circ\text{C}$.

La capacidad máxima de adsorción medida experimentalmente se alcanzó en $263 \frac{mg_{tol}}{g_{CA-s}}$ en el experimento realizado con 40 μ L de tolueno sobre 5 mg de CA-s. Se puede considerar

una máxima capacidad de adsorción promedio para todas las muestras en $256 \frac{mg_{tol}}{g_{CA-s}}$. Estos resultados son satisfactorios al ser comparados con experimentos como lo fueron las experiencias reportadas por Pei y Zhang [15], quienes reportan una capacidad máxima de adsorción de $160 \frac{mg_{tol}}{g_{CA-s}}$ para la adsorción de tolueno en CA a $25^{\circ}C$ bajo los 100ppm, o la de Kim et. al [20], que reportan un máximo alrededor de $184 \frac{mg_{tol}}{g_{CA-s}}$; ambas cifras menores que la capacidad máxima alcanzada en este trabajo. Sin embargo, si se compara con los trabajos de Yi et al. [9], Benkhedda et al. [11] o los referenciados por Pei y Zhang [15]; la capacidad máxima obtenida en los experimentos es más baja, puesto que en aquellas experiencias fueron reportadas capacidades de $540 \frac{mg_{tol}}{g_{CA-s}}$, $440 \frac{mg_{tol}}{g_{CA-s}}$ y $400 - 500 \frac{mg_{tol}}{g_{CA-s}}$ respectivamente.

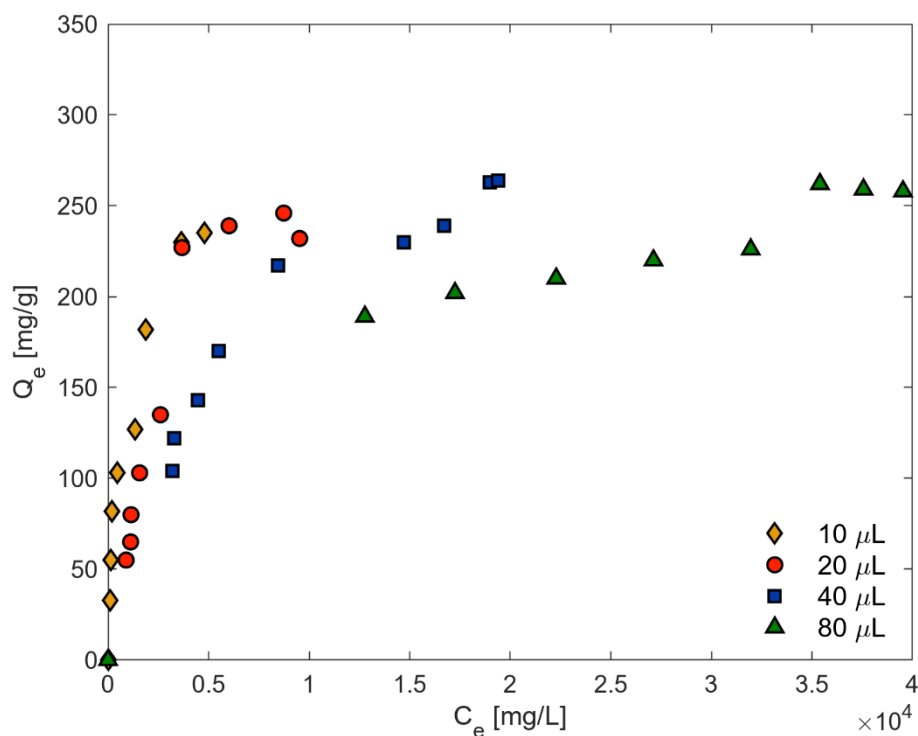


Figura 7. Isoterma de adsorción de tolueno en CA-s a $22^{\circ}C$ y presión ambiental.

Al contemplar los reportes de capacidades de adsorción menores, es notorio el uso de concentraciones de tolueno menores que las usadas en este trabajo en ambos casos; mientras que en los reportes donde se obtuvieron capacidades de adsorción mayores hay varios factores que diferencian los experimentos del actual. Yi et al. [9] desarrollaron experimentos de adsorción a mayor temperatura ($30^{\circ}C$) y no usaron CA comercial, sino una fibra de CA basado en materiales viscosos de área BET cercana a $1340 (m^2/g)$. En el caso

de Benkhedda et al. [11] no se realizó adsorción batch, sino un proceso continuo en una columna rellena de CA que se llevó a cabo a mayor temperatura (45 y 55°C) y a una presión de 1,7 bar. Pei y Zhang [15] realizaron experimentos en condiciones más similares (23-26°C), aunque al igual que Benkhedda en un sistema continuo de adsorción en columna. Ninguno de estos experimentos consideró un porcentaje de humedad en la corriente gaseosa, ya que eran equipos completamente aislados del ambiente alimentados con un gas portador (Carrier), normalmente nitrógeno, sobre el cual se introducía la sustancia blanco, tolueno.

A partir de esto, es posible destacar una diferencia: la ausencia de humedad en la corriente gaseosa. La HR presente en el aire utilizado en esta experiencia estuvo entre 74-78% y provino de las condiciones ambientales. En el experimento de Pei y Zhang [15], sobre el efecto de la HR sobre la adsorción de tolueno en CA, para un 80% de HR controlada a 20°C, el diámetro de poros crítico reportado fue de 2,4 nm, es decir, los poros de diámetro menor a 2,4 nm posiblemente estarían bloqueados por condensación de vapor de agua. Considerando que la adsorción del tolueno ocurre en los microporos, cuyo diámetro se encuentra bajo los 2 nm, este bloqueo podría ser responsable de la reducción en la capacidad de adsorción respecto a la literatura investigada.

4.3. Aplicación de modelos de isoterma de adsorción

En los estudios de adsorción se busca el equilibrio de adsorción, es decir, que la concentración en la interfase se encuentre en un equilibrio dinámico con la concentración del adsorbente en la solución [23], debido a que es posible conocer la capacidad del adsorbente respecto al adsorbato con el que ha interactuado. Ahora bien, para utilizar esta información de manera práctica se utilizan las isotermas de adsorción.

4.3.1. Modelo de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir, una de las primeras isotermas propuestas, toma varias suposiciones, como: (i) el adsorbato y el adsorbente son ideales, (ii) la superficie de adsorción es homogénea, (iii) el proceso de adsorción-desorción es reversible, (iv) todos los sitios de adsorción son idénticos e independientes, y (v) todos los sitios de adsorción tienen igual afinidad con el adsorbato [26]. Es un modelo que fue creado para explicar el proceso de adsorción de un gas sobre un sólido.

A baja concentración y presión, la ecuación de la isoterma se reduce a la isoterma modelada por la ley de Henry. Se produce un aumento lineal de la cantidad adsorbida con la presión y la capacidad de adsorción máxima se alcanza cuando la presión es suficientemente alta, lo que conduce a la cobertura de monocapa [23].

Según la literatura debería describir de manera certera la adsorción de TOL en CA-s [1], [15], [22], lo cual se cumple hasta poco antes de alcanzar los 3000 (mg/L), tal como se observa en la Figura 8.a), donde la forma y la magnitud de los datos muestran coincidencias respecto a los datos experimentales obtenidos hasta ese punto, sin embargo, a partir de allí no predice de manera correcta la estabilidad de la capacidad de adsorción, por lo que no permite ver un máximo claro en la gráfica. Esto se puede justificar en el valor predicho de la capacidad máxima de adsorción (Q_{mLM}), señalado en la Tabla 5, que no coincide con los datos experimentales, indicando más que el doble que el máximo experimental (250 mg/g). Entonces, la gráfica claramente no se estabilizará cerca de los datos experimentales, sino más adelante, con valores más cercanos a los obtenidos por Yi et al. [9] o Pei y Zhang [15].

El coeficiente de afinidad (K_{LM}) muestra qué tan fuerte son las fuerzas intermoleculares que mantienen a las moléculas de adsorbato, en este caso tolueno, adheridas a la superficie del adsorbente, CA-s [15]. Ya que el valor obtenido es pequeño (Tabla 5), el modelo indica que la fuerza de la interacción es débil, es decir, no se requiere mucha energía para la desorción. Los parámetros del modelo de Langmuir fueron calculados a partir de la pendiente y el intercepto del ajuste lineal mostrado en la Figura 8.b).

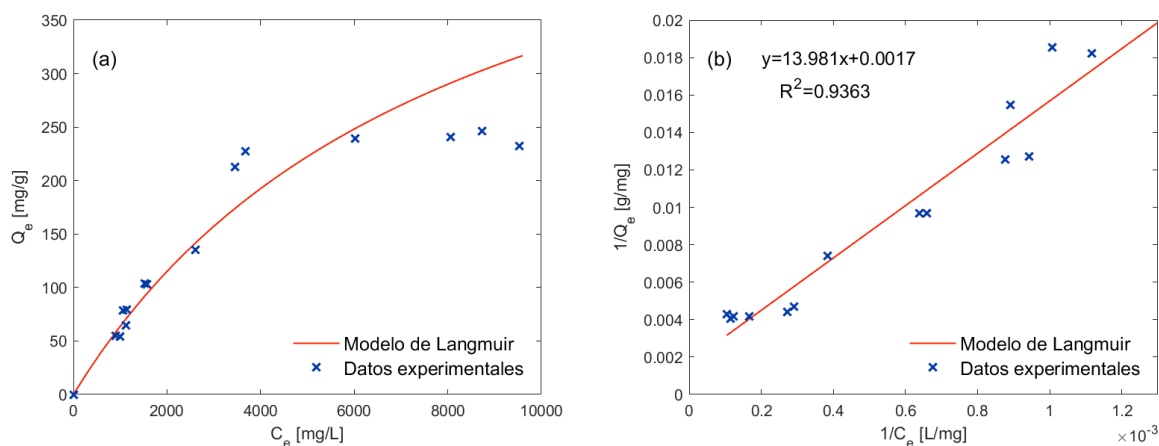


Figura 8. Ajuste al modelo de isoterma de adsorción de Langmuir en su a) forma no lineal y b) forma lineal.

Tabla 5. Parámetros del modelo de isoterma de Langmuir.

	Q_{mLM} [mg/g]	K_{LM} [dm ³ /mg]
Regresión lineal	515,17	1,42 E-04

A pesar de la desviación que presenta en el valor máximo para la capacidad de adsorción y, con ello, en la forma de la isoterma de adsorción, este modelo presenta una de las menores incertidumbres en el ajuste no lineal, desviándose tan solo en un 14,5% de los datos experimentales. De la Figura 8.b) es también notable que el ajuste lineal del cual provienen los parámetros posee un valor de R^2 superior a 0,9, por lo que puede considerarse un ajuste adecuado, aunque presente una incertidumbre similar en magnitud al no lineal (14,1%).

4.3.2. Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich describe un proceso de adsorción reversible y no ideal, es decir, considera variación en la energía de adsorción en la superficie, influencia de la agitación e interacciones moleculares. La ecuación empírica que rige al modelo de isoterma de Freundlich se obtuvo suponiendo heterogeneidad de la superficie de adsorción. Supone, además, adsorción en multicapa [23].

El modelo demostró que, a diferentes concentraciones de la solución, la proporción entre el adsorbato y cierta masa de adsorbente no era constante, refutando entonces la posibilidad de tener una relación que asegure buena adsorción cualesquiera sean las condiciones del proceso. Además, teniendo lo anterior en consideración, define la cantidad adsorbida como la suma de la adsorción en cada sitio [23]. De esta manera, es capaz de considerar las diferencias presentes en la superficie del adsorbente. Para más claridad al respecto, es posible relacionarlo con el primer estudio de la sección **4.2.2 Aplicación de pruebas de adsorción**, donde se propone una relación de 1:7,5 entre el volumen de adsorbato (μL) y la masa de adsorbente (mg) para asegurar un 90% de adsorción en la prueba, la cual es válida siempre y cuando se encuentre a una concentración menor a 4,2 % v/v; lo que indica que esta relación no se conserva en cualquier condición, por lo que podría suponerse que la superficie de adsorción en estas pruebas es heterogénea, como asume el modelo de Freundlich.

En la Figura 9.a) es posible observar el ajuste obtenido con el modelo de Freundlich respecto a los datos experimentales, donde a simple vista se puede vislumbrar la forma de

la curva de Tipo I predicha en la literatura, así como una falla al predecir la estabilidad de la capacidad de adsorción alrededor de 250 (mg/g), lo que se contradice con el estudio de Benkhedda et al. [11], donde este modelo presentaba una incertidumbre casi despreciable.

De la Figura 9.b) se puede observar la ecuación usada para el cálculo de los parámetros del modelo, mostrados en la Tabla 6. Se observa que K_{FR} arroja un valor menor que 1, lo que se puede interpretar como una baja capacidad de adsorción o mala afinidad entre el tolueno y el CA-s, es decir, el CA-s no es capaz de retener grandes cantidades de tolueno en las concentraciones estudiadas. Por otra parte, el parámetro $1/n$ da un valor entre 0 y 1, lo que implica que la adsorción es favorable.

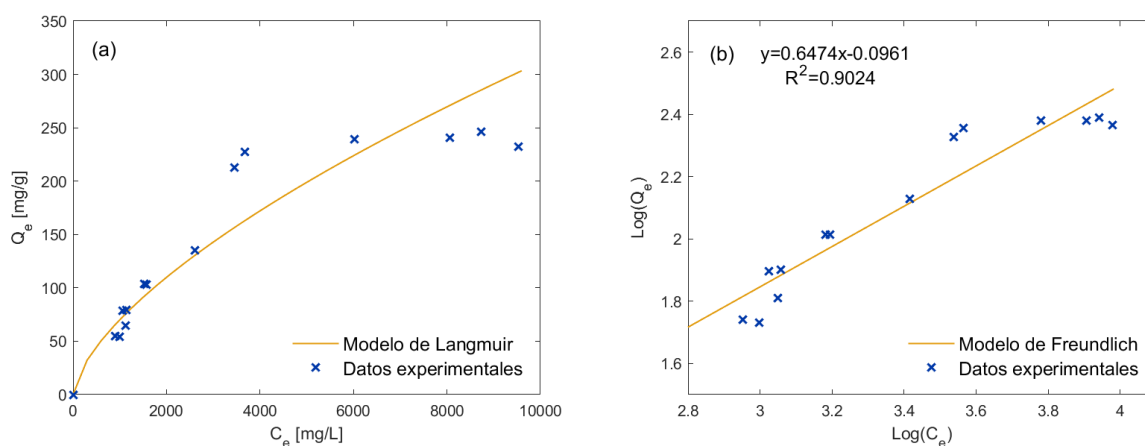


Figura 9. Ajuste al modelo de isoterma de adsorción de Freundlich en su a) forma no lineal y b) forma lineal.

Tabla 6. Parámetros del modelo de isoterma de Freundlich.

Parámetro	K_{FR} [L/mg]	$1/n$
Valor	0,8015	0,6474

Si bien en el ajuste lineal en la Figura 9.b) la desviación respecto a los datos experimentales es aceptable por el valor de R^2 ($\sim 0,9$), así como por la desviación respecto a los datos experimentales (3,2%); el fracaso del modelo al predecir la capacidad máxima de adsorción en el ajuste no lineal hace que su error sea considerable, desviándose en un 15,8% de los datos experimentales en el ajuste no lineal. A pesar de esto, al igual que el ajuste de Langmuir, se puede considerar aceptable.

4.3.3. Modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R)

El modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) se basó en la teoría del potencial de adsorción y, por ende, supone que el proceso de adsorción está relacionado con el llenado del volumen de microporos en lugar de la adsorción capa por capa en las paredes de los poros como suponían Langmuir o Freundlich.

En este modelo se considera la estructura de los poros en el adsorbente, por lo que es aplicable para superficies heterogéneas [25], aunque también para superficies homogéneas.

Durante el estudio de este modelo, se encontró la particularidad de dos definiciones diferentes para el cálculo de ε , cuyo valor es crucial para el ajuste de este modelo, ya que supone el eje x del ajuste lineal a través del cual se obtienen los parámetros que le corresponden. La mayor diferencia entre ambas definiciones recae en que el término interior del logaritmo natural la ecuación (26) depende de las unidades de C_e , que normalmente se expresa en mg/L o mol/L, mientras que en la ecuación (27) es adimensional, lo que tiene sentido con las unidades de ε (kJ/mol) que provienen de la multiplicación entre la constante de los gases ideales R (8,314 J/molK) y la temperatura absoluta (K). Por ello, se decidió aplicar ambas ecuaciones y considerarlo dos ajustes diferentes, de manera que se puedan comparar los parámetros que arrojan y las gráficas que predicen.

En primer lugar, se utilizó la definición de ε descrita en la ecuación (24) de la metodología, donde se utiliza la concentración de equilibrio (C_e) en unidades de masa de adsorbato por volumen de adsorbente. Esta definición es la que más abunda en la literatura.

Ya que los modelos anteriores también caen en disyuntivas matemáticas de ese tipo, se considera que aún es aceptable y resulta en el ajuste que se observa en la Figura 10.

La gráfica obtenida a partir de esta definición es clara y predice de manera satisfactoria los valores de capacidad de adsorción para cierta concentración de equilibrio. A diferencia de los modelos anteriores, sí es capaz de predecir la estabilidad cerca del máximo, así como también hacerlo cerca del valor experimental obtenido.

El modelo, al igual que Langmuir, ajusta una isoterma de tipo I, de forma S [25]. A diferencia del modelo de Langmuir, Dubinin-Radushkevich predice una capacidad de adsorción más cercana a la que se observa experimentalmente, alcanzando un valor de 221 (mg/g) en el

parámetro atribuido a ella (Q_{mDR}) y es consecuente con esta predicción en la gráfica, ya que la isoterma que predice alcanza 218 (mg/g) a una concentración de equilibrio similar a la que experimentalmente se alcanzó el máximo, lo que lo posicionaría como un modelo más acertado para la adsorción de tolueno en CA-s.

Es necesario también considerar los demás parámetros de este modelo, expuestos en la Tabla 7. La afinidad del modelo dada por β muestra un valor pequeño (0,219), mientras que la Energía libre asociada al proceso de adsorción muestra ser bastante baja, alcanzando solo 1,5 (J/mol), lo que según el sentido físico del modelo indica que el proceso es de fisorción y de una baja afinidad o retención del adsorbato en el adsorbente, además de corresponderse a una superficie más bien heterogénea, ya que β está más cerca de 0 que de 1. Según Hu & Zhang [25], ha sido reportado que al usar la ecuación (26), el valor de E se vuelve ambiguo debido a la dependencia de las unidades de medida de la concentración.

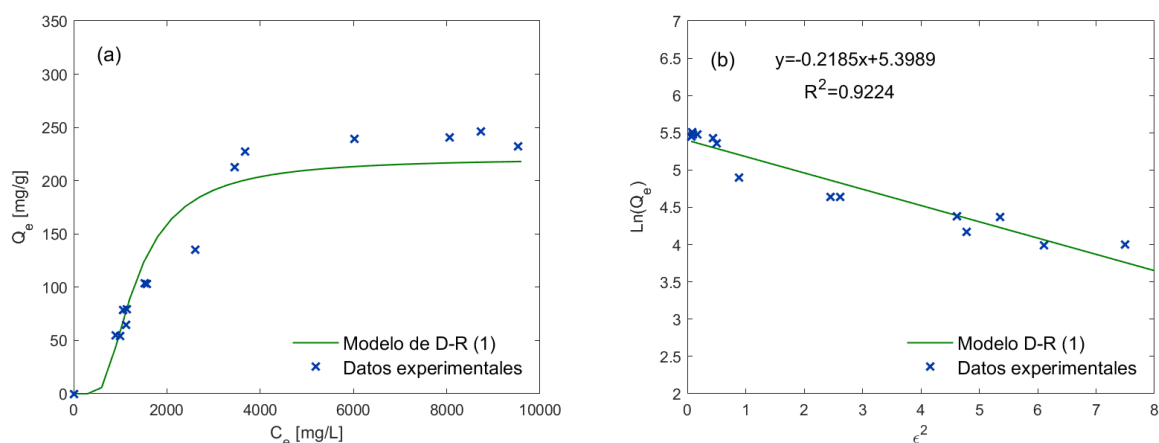


Figura 10. Ajuste al modelo de isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich considerando la ecuación (26) en su a) forma no lineal y b) forma lineal.

Tabla 7. Parámetros del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (1).

Parámetros	Q_{mDR} [mg/g]	β	E [J/mol]
Valor	221,16	0,219	1,51

El EPAM obtenido para el ajuste lineal y no lineal de este modelo es de 3% y 14,5% respectivamente, teniendo la menor desviación en ambos casos respecto a los demás modelos. Esto, además de la forma de la curva predicha, posiciona al modelo de Dubinin-Radushkevich, que define ϵ según la ecuación (26) como el mejor para la adsorción de TOL en CA a condiciones ambientales (22°C, 1 bar y ~75% de humedad).

Para el modelo construido según la ecuación (27), el ajuste se puede observar en la Figura 11. Como Langmuir y Freundlich, el modelo no predice un máximo en la capacidad de adsorción, aunque de manera mucho más agresiva, ya que presenta una pendiente positiva constante que lo lleva a crecer junto a la concentración de manera indefinida.

Como es posible observar en la Figura 11.b), este es el único modelo que no obtuvo un valor de R^2 mayor a 0,9 y, con ello, puede ser descartado en primera instancia, ya que a partir del ajuste lineal se obtienen los parámetros característicos del modelo, que en este caso se exponen en la Tabla 8. A pesar de no ser un ajuste aceptable a partir de la aproximación lineal, los parámetros obtenidos para el modelo D-R fueron calculados y analizados.

La capacidad de adsorción máxima predicha es de 48,20 (mg/g), lo que no tiene sentido al compararlo con la gráfica, donde no se alcanza un máximo. La afinidad del modelo se muestra aún menor, en un orden que hace posible aproximar el valor de β a cero (0), que permitiría únicamente establecer a la superficie de adsorción como una totalmente heterogénea. Por último, el valor de la energía libre asociada al proceso E no incurre en la ambigüedad matemática indicada por Hu y Zhang [25], por lo que el valor de 5000 (J/mol) que se obtuvo predice que el proceso es de fisorción.

D-R (2) presenta el mayor error en el ajuste no lineal y el segundo mayor en el lineal, siendo 33% y 5,39% respectivamente. Teniendo esto en consideración, es aquel que predice con menor certeza el proceso de adsorción de tolueno en carbón activado desarrollado.

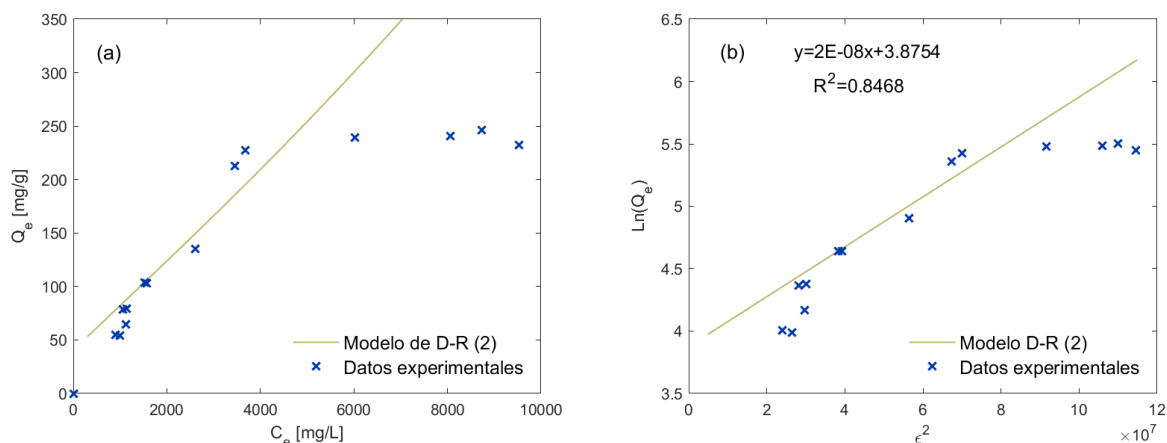


Figura 11. Ajuste al modelo de isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich considerando la ecuación (27) en su a) forma no lineal y b) forma lineal.

Tabla 8. Parámetros del modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (2).

Parámetros	Q_{mDR} [mg/g]	β	E [J/mol]
Valor	48,20	2E-08	5000

Si bien el ajuste parece ser mejor con la primera ecuación, según Al-Ghouti et. al [23] esta definición de ε es más acertada para describir la adsorción de sustancias líquidas, además de la ambigüedad matemática reportada antes, por lo que no puede decirse con certeza que sea un modelo adecuado para predecir el comportamiento del proceso. Además, muestra una isoterma en forma de S, es decir, presenta un loop de histéresis, fenómeno no relacionado a la adsorción de tolueno en CA-s en ninguna de las referencias, por lo que se puede considerar como un error del modelo ajustado a datos de adsorción sólido-gas.

Respecto al ajuste con la segunda ecuación, donde ε no incurre en ninguna ambigüedad matemática, el modelo presenta una curva completamente incongruente con los demás modelos, como se ve en la Figura 12. El mal ajuste puede atribuirse a que el modelo, según la literatura, funciona bien a altas presiones, pero puede presentar fallas al aplicarse a datos experimentales de baja presión [23], caso de los experimentos presentados en este estudio que fueron realizados a presión atmosférica. Sin embargo, el mayor error que presenta es que en el ajuste lineal la pendiente es positiva, cuando, según el modelo, esta relación debiese ser decreciente [10], [11]. Por otra parte, el valor obtenido para β coincide con los reportados, donde se mencionan valores en el orden de 10^{-9} [17].

Teniendo esto en consideración, a pesar de la baja incertidumbre presentada por el primer ajuste del modelo D-R, es más acertado seguir estudiándolo con datos de presión relativa precisa para determinar si el ajuste es conveniente o no para modelar la adsorción de tolueno sobre este CA comercial en particular. Esto se vuelve más importante al comparar la incertidumbre asociada a los 3 modelos, como se ve en la Tabla 9, donde es posible determinar que el modelo de isoterma de adsorción D-R (1) es aquel que predice con menor incertidumbre el comportamiento y los valores numéricos de capacidad de adsorción para cierta concentración de equilibrio en este proceso, lo cual se corresponde con el estudio de Benkhedda et al. [11].

Tabla 9. Comparación del error para los 3 modelos de isoterma evaluados.

Modelo	ECM_l	$RECM_l$	$EPAM_l$	ECM_{no-l}	$RECM_{no-l}$	$EPAM_{no-l}$
LM	1,72 E-06	0,0013	14,1%	1.220	34,93	14,6%
FR	6,18 E-03	0,0786	3,2%	1.120	33,47	15,7%
D-R (1)	2,57 E-02	0,1604	3,0%	502	22,40	14,5%
D-R (2)	1,15 E-01	0,3390	5,4%	9.172	95,77	33,0%

En la Figura 12 es posible comparar gráficamente las curvas obtenidas para los 3 modelos comparados, siendo visible que el modelo D-R (1) además de ser aquel con menor incertidumbre asociada, es también aquel que predice una mejor curva.

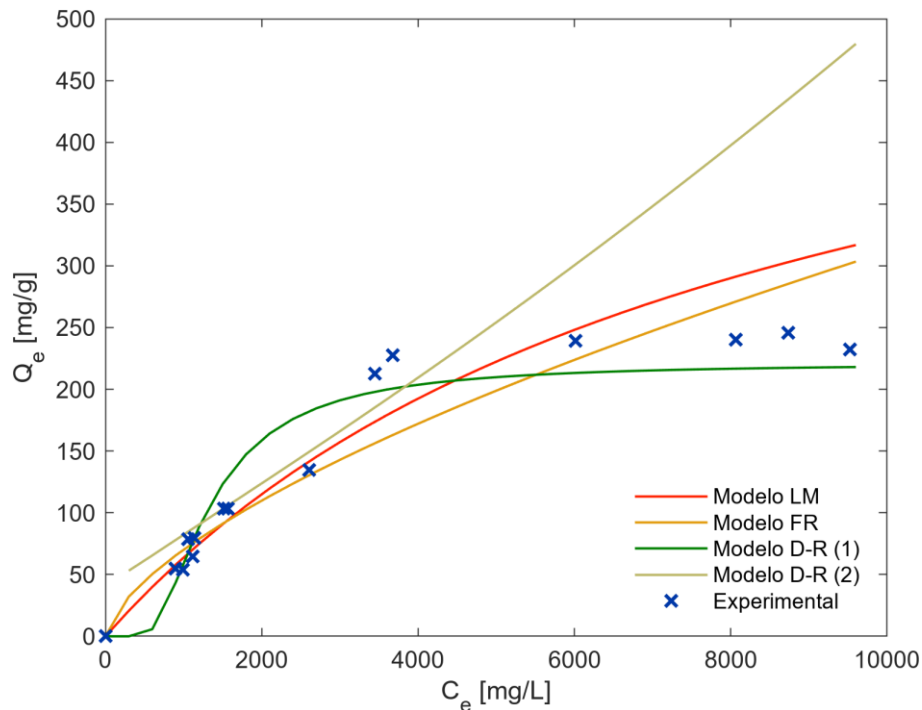


Figura 12. Comparación de los modelos de isoterma de LM, FR y D-R (1) y (2).

En consideración de esto, es posible afirmar ciertas cosas acerca del proceso de adsorción de tolueno en carbón activado bajo condiciones ambientales. En primer lugar, la superficie de adsorción del CA es heterogénea, es decir, la energía de adsorción no será igual en todos los sitios disponibles. Se puede suponer adsorción en multicapa, por lo que la suposición del llenado de poros que utiliza D-R es acertada e implicaría que al aumentar el volumen de microporos del CA es posible aumentar la capacidad de adsorción, lo cual ha sido señalado por algunos estudios anteriores [9], [10], [11], [25].

Es posible confirmar que el proceso se lleva a cabo de manera física, por fisisorción, y que requiere baja energía para suceder, por lo que es un proceso favorable y sucede de manera espontánea, sin necesidad de catalizadores. Además, la fuerza de las interacciones moleculares entre CA y TOL es baja, por lo que la desorción es muy factible, lo que asegura que el CA utilizado en un experimento puede ser reutilizado luego de recuperar el tolueno captado en él. Ya que el modelo D-R (1) predice histéresis, sería recomendable estudiar el proceso de adsorción directamente en un sistema como el de Yi et al. [9] o Benkhedda et al. [11], que también permiten un análisis por gravimetría.

5. Conclusiones

En general, del estudio realizado y los resultados obtenidos, la adsorción de tolueno analítico sobre carbón activado comercial Pittsburgh CAL 12x40 se puede considerar un proceso favorable. Es posible llevarla a cabo en condiciones ambientales, la capacidad máxima de adsorción de tolueno que presentó el carbón activado fue alrededor de $255 \left(\frac{mg}{g}\right)$, aunque, según la literatura, su rendimiento puede mejorarse todavía.

Respecto a los objetivos específicos, el procedimiento experimental seguido en el presente estudio puede ser reproducido en investigaciones futuras. Gracias a la información disponible en la literatura, la selección del procedimiento experimental fue satisfactoria, optando por una secuencia de cuatro (4) etapas a seguir: (i) acondicionamiento del carbón activado, (ii) preparación de las muestras, (iii) medición de datos, y (iv) construcción de la isoterma de adsorción. La implementación y aplicación de varios test de adsorción de Tolueno sobre CA mostró que el método es reproducible y presenta una incertidumbre de 0,83% (RECM) en la medición de datos (por TG).

De manera particular, se observó que la adsorción de tolueno en el carbón activado aumentó junto a la dosis de CA-s para distintas cantidades de tolueno. Se pudo encontrar una relación efectiva entre la dosis de CA-s y la cantidad de adsorbato (tolueno) presente. Para concentraciones de tolueno menores a 4,2 % v/v, puede asegurarse una adsorción sobre el 90% siempre y cuando haya disponibles al menos 7,5 (mg) de CA-s por cada microlitro (μL) de tolueno líquido ocupado en la prueba. Esta relación es válida para experimentos de adsorción realizados bajo las mismas condiciones que los actuales, es decir, 22°C, 1 atm, ~75% de humedad relativa y 3 días de reposo.

De la aplicación de 3 modelos de isoterma: Langmuir (LM), Freundlich (FR) y Dubinin-Radushkevich (D-R), se pudo determinar que el modelo D-R fue el que mejor ajustó los datos experimentales, entregando una capacidad máxima de adsorción de $221 \left(\frac{mg}{g}\right)$, además de una afinidad baja de adsorción, indicando que el CA-s es un adsorbente débil a la hora de retener el tolueno adsorbido, por lo que la reutilización del CA es factible tras un proceso de desorción que no requiere gran energía. Además, se confirma que la adsorción de tolueno sobre CA-s es un proceso físico que ocurre en multicapa y que la superficie del CA es heterogénea.

A pesar de que el ajuste obtenido es bueno y la incertidumbre asociada es baja, se recomienda un estudio más profundo del modelo D-R, puesto que los resultados que entregó fueron muy diferentes según la definición de uno de sus parámetros.

Otras recomendaciones para continuar el estudio son:

- Repetir las pruebas en tubos de prueba de mayor volumen para estudiar cómo se comporta la adsorción TOL – CA-s a menores concentraciones y a mayor superficie de interacción adsorbato-adsorbente, o bien,
- Utilizar el método de columna dinámica para estudiar la adsorción del tolueno en CA-s a condiciones más controladas.
- Realizar pruebas análogas con acetona. Se recomienda esta sustancia debido a sus diferencias respecto del tolueno y la mayor facilidad para diferenciarlo del agua en el proceso de desorción en el TGA.
- Aplicar tratamientos de mejora para el CA, tales como impregnación de metales (Cu), como sugiere la literatura.

6. Referencias

- [1] S. Mobasser, Y. Wager, y T. Dittrich, «Indoor Air Purification of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Activated Carbon, Zeolite, and Organosilica Sorbents», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 61, may 2022, doi: 10.1021/acs.iecr.1c04732.
- [2] O. US EPA, «2011 National Emissions Inventory (NEI) Data». Accedido: 9 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.epa.gov/air-emissions-inventories/2011-national-emissions-inventory-nei-data>
- [3] L. Hauptert, «Odor measurement, control at industrial plants», *Control Eng.*, vol. 70, n.º 2, pp. P1-P2, 2023.
- [4] M. Bentayeb, M. Simoni, D. Norback, S. Baldacci, S. Maio, y G. Viegi, «Indoor air pollution and respiratory health in elderly», *J. Environ. Sci. Health*, vol. 48, dic. 2013, doi: 10.1080/10934529.2013.826052.
- [5] K. Rumchev, J. Spickett, M. Bulsara, M. Phillips, y S. Stick, «Association of domestic exposure to volatile organic compounds with asthma in young children», *Thorax*, vol. 59, n.º 9, pp. 746-751, sep. 2004, doi: 10.1136/thx.2003.013680.
- [6] P. Wolkoff, «Organic compounds in office environments – sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry», *Indoor Air*, vol. 16, n.º 1, pp. 7-19, 2006, doi: 10.1111/j.1600-0668.2005.00393.x.
- [7] Y.-C. Chiang, P.-C. Chiang, y C.-P. Huang, «Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon», *Carbon*, vol. 39, n.º 4, pp. 523-534, abr. 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00161-5.
- [8] EGOV, «Air Pollution & Municipal Waste Two gigantic problems of Indian cities», *egov*, 2021, Accedido: 21 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.proquest.com/compscijour/docview/2608842985/citation/BF634CE6A6E47BCPQ/17>
- [9] F.-Y. Yi, X.-D. Lin, S.-X. Chen, y X.-Q. Wei, «Adsorption of VOC on modified activated carbon fiber», *J. Porous Mater.*, vol. 16, n.º 5, pp. 521-526, oct. 2009, doi: 10.1007/s10934-008-9228-5.
- [10] M. P. Cal, M. J. Rood, y S. M. Larson, «Gas Phase Adsorption of Volatile Organic Compounds and Water Vapor on Activated Carbon Cloth», *Energy Fuels*, vol. 11, n.º 2, pp. 311-315, mar. 1997, doi: 10.1021/ef960200p.

- [11] J. Benkhedda, J.-N. Jaubert, y D. Barth, «Experimental and Modeled Results Describing the Adsorption of Toluene onto Activated Carbon», *J. Chem. Eng. Data - J CHEM ENG DATA*, vol. 45, jun. 2000, doi: 10.1021/je000010f.
- [12] S.-W. Lee, W. M. A. W. Daud, y M.-G. Lee, «Adsorption characteristics of methyl mercaptan, dimethyl disulfide, and trimethylamine on coconut-based activated carbons modified with acid and base», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, n.º 6, pp. 973-977, nov. 2010, doi: 10.1016/j.jiec.2010.04.002.
- [13] H. Nam, S. Wang, y H.-R. Jeong, «TMA and H₂S gas removals using metal loaded on rice husk activated carbon for indoor air purification», *Fuel*, vol. 213, pp. 186-194, feb. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.10.089.
- [14] X. Yao, J. Zhou, y Z. Liu, «Study on adsorption of low-concentration methyl mercaptan by starch-based activated carbon», *Chemosphere*, vol. 302, p. 134901, sep. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134901.
- [15] J. Pei y J. S. Zhang, «Determination of adsorption isotherm and diffusion coefficient of toluene on activated carbon at low concentrations», *Build. Environ.*, vol. 48, pp. 66-76, feb. 2012, doi: 10.1016/j.buildenv.2011.08.005.
- [16] P. Le Cloirec, P. Pré, F. Delage, y S. Giraudet, «Visualization of the exothermal VOC adsorption in a fixed-bed activated carbon adsorber», *Environ. Technol.*, vol. 33, n.º 3, pp. 285-290, feb. 2012, doi: 10.1080/09593330.2011.571713.
- [17] Kohei. Urano, Shigeaki. Omori, y Eiji. Yamamoto, «Prediction method for adsorption capacities of commercial activated carbons in removal of organic vapors», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, n.º 1, pp. 10-14, ene. 1982, doi: 10.1021/es00095a006.
- [18] N. Le-Minh, E. C. Sivret, A. Shammay, y R. M. Stuetz, «Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: A critical review», *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n.º 4, pp. 341-375, feb. 2018, doi: 10.1080/10643389.2018.1460984.
- [19] W. Pui, R. Yusoff, y M. Aroua, «A review on activated carbon adsorption for volatile organic compounds (VOCs)», *Rev. Chem. Eng.*, vol. 35, jul. 2018, doi: 10.1515/revce-2017-0057.
- [20] J.-H. Kim, S.-J. Lee, M.-B. Kim, J.-J. Lee, y C.-H. Lee, «Sorption Equilibrium and Thermal Regeneration of Acetone and Toluene Vapors on an Activated Carbon», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, n.º 13, pp. 4584-4594, jun. 2007, doi: 10.1021/ie0609362.
- [21] N. Le-Minh, E. C. Sivret, A. Shammay, y R. M. Stuetz, «Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon: A critical review», *Crit. Rev.*

- Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n.º 4, pp. 341-375, feb. 2018, doi: 10.1080/10643389.2018.1460984.
- [22] F. Yu, L. Luo, y G. Grévilot, «Adsorption Isotherms of VOCs Onto an Activated Carbon Monolith: Experimental Measurement and Correlation with Different Models», *J. Chem. Eng. Data - J CHEM ENG DATA*, vol. 47, mar. 2002, doi: 10.1021/je010183k.
- [23] M. A. Al-Ghouti y D. A. Da'ana, «Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review», *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, p. 122383, jul. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- [24] H. Patel, «Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review», *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, jun. 2021, doi: 10.1007/s13762-021-03492-y.
- [25] Q. Hu y Z. Zhang, «Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis», *J. Mol. Liq.*, vol. 277, pp. 646-648, mar. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.01.005.
- [26] I. Langmuir, «THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM.», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, n.º 9, pp. 1361-1403, sep. 1918, doi: 10.1021/ja02242a004.

Anexos

Anexo A. Acerca de la adsorción de TMA y MM en CA.

Se entiende por sustancia odorífera toda aquella que produce un olor fácilmente perceptible por el olfato humano en el medio, sin necesidad de usar algún instrumento de detección. En la industria se pueden encontrar variedades de estas, que se pueden clasificar en 3 tipos: compuestos volátiles de azufre (VSC), compuestos volátiles de nitrógeno (VNC) y compuestos orgánicos volátiles (COV). Si bien se establece que hay una gran variedad de ellas, hay dos que se repiten no solo en la mayoría de los procesos, sino también en estudios realizados anteriormente: la trietilamina (TMA) y el metil mercaptano (MM).

La TMA es un gas incoloro, irritante, soluble en agua y alcalino, que emite un fuerte olor a pescado en bajas concentraciones y un olor a amoníaco en concentraciones más altas. Tiene un umbral bajo de 0,001 ppm [12]. Su fórmula química se compone por un átomo de nitrógeno, tres de carbono y nueve de hidrógeno (C_3H_9N), además, es una amina terciaria, inflamable e higroscópica. Se adsorbe de manera efectiva en adsorbentes con una estructura porosa bien desarrollada, un área específica y un volumen de poros grandes, y con grupos ácidos o básicos dominantes en la superficie [21]. Se observó que, para esta sustancia, en la adsorción física la compatibilidad entre la distribución de poros y el área superficial toman más importancia que la interacción con grupos funcionales ácidos presentes en el CA.

El MM es un gas incoloro con olor a repollo podrido y tiene un umbral bajo de 0,007 ppm [12]. Se trata de un compuesto orgánico volátil cuya fórmula molecular o empírica es CH_4S que pertenece a la familia de los tioles y tiene un débil carácter ácido.

A través de una experiencia basada en adsorción de calor diferencial se pudo concluir que el metil mercaptano sigue un mecanismo de adsorción en carbón activado donde esta sustancia llena el volumen de los microporos y se adsorbe en monocapas o multicapas en los poros de transición [21]. Es importante controlar la humedad en los procesos de adsorción de metil mercaptano, pues en condiciones húmedas esta sustancia se oxida a disulfuro de dimetilo, que se adsorbe de manera contundente en los poros del CA. Dependiendo del nivel de humedad del ambiente permite que la oxidación continúe formando ácido sulfínico y ácido metasulfónico, los que disminuyen el pH del sistema posterior a la adsorción del MM.

Anexo B. Cálculo de la densidad aparente y real.

Al trabajar con productos porosos o lechos de partículas, es importante discernir entre la densidad aparente y la densidad real.

La densidad aparente es el cociente entre la masa de producto y el volumen aparente del mismo, equivalente a aquel que se puede medir en una probeta u otro instrumento similar, incluyendo el espacio ocupado por huecos y poros del producto. Por otro lado, la densidad real es el cociente entre la masa del producto y su volumen real, el cual no considera el volumen ocupado por huecos y poros, por ende, será siempre menor que el volumen aparente y con ello se sabe además que la densidad real es siempre mayor que la densidad aparente.

Se definen ambas densidades como:

$$\rho_{aparente} = \frac{m}{V_{aparente}} \quad (A - 1)$$

$$\rho_{real} = \frac{m}{V_{real}} \quad (A - 2)$$

Para calcular ambas densidades asociadas al lecho de CA-s con el que se trabaja en los experimentos de adsorción, se realizaron dos muestras. En dos tubos de 5 ml se cargó 1 g de carbón activado seco (dosis CA-s). Además, en uno de ellos se cargaron: 0,12 g de papel absorbente y 150 µl de tolueno por el método de impregnación con jeringa Hamilton. Ambas muestras se aislaron con papel parafilm y se dejaron reposar durante 3 días. Habiendo pasado el periodo de prueba, se midieron masa y volumen con una balanza analítica y probeta, de manera que se obtuvieron los resultados listados en la siguiente Tabla.

Propiedad	CA-s puro	CA-s c/ tol
Masa, g	1,0041	1,0956
Volumen sin agitar, ml	2,6	2,7
Volumen después de agitar, ml	2,3	2,4

Así, para el lecho de CA-s puro se obtuvo:

$$\rho_{ap,CA-s} = \frac{1,0041 \text{ [g]}}{2,6 \text{ [ml]}} = 0,39 \left[\frac{g}{ml} \right]$$

$$\rho_{real} = \frac{1,0041 \text{ [g]}}{2,3 \text{ [ml]}} = 0,44 \left[\frac{g}{ml} \right]$$

Y para el lecho de CA-s + tolueno:

$$\rho_{ap,CA-s+tol} = \frac{1,0956 \text{ [g]}}{2,7 \text{ [ml]}} = 0,41 \left[\frac{g}{ml} \right]$$

$$\rho_{real} = \frac{1,0956 \text{ [g]}}{2,4 \text{ [ml]}} = 0,46 \left[\frac{g}{ml} \right]$$

Anexo C. Ejemplo de cálculo de un punto para la isoterma de adsorción.

Para la muestra PT-20, cuyos detalles de componentes y resultados se encuentran en el Anexo D, para calcular la capacidad de adsorción Q_e se tienen los valores de:

$$m_2' = 37,43 \text{ mg};$$

$$m_3' = m_2' * (P_f[\%]) = 37,43 \cdot 0,9011 = 33,73 \text{ mg};$$

$$m_0' = (m_2' * P_h[\%]) = 37,43 \cdot 0,9780 = 36,61 \text{ mg};$$

De lo que se tiene:

$$Q_e = \frac{(36,61 - 33,73)}{0,3661} = 78,7 \left[\frac{mg}{g} \right] \sim 8 \left[\frac{mg}{mg} \right]$$

Además, la cantidad de tolueno adsorbida en el CA-s es:

$$m_{tol,ads} = m_0' - m_3' = 2,88 \text{ [mg]}$$

Luego, para calcular la concentración de equilibrio C_e , se calcula, considerando que la masa molar del tolueno es $MM = 92,14 \left[\frac{g}{mol} \right]$. Se debe calcular:

$$V_{lecho,i} = \frac{m_1}{\rho_{ap,CA-s}} = \frac{0,2042}{0,39} = 0,523 \text{ [mL]}$$

Y luego:

$$V_{disp,i} = V - V_{lecho,i} = 1,7 - 0,523 = 1,177 \text{ [mL]}$$

Y:

$$n_0 = \frac{(V_{tol} \cdot \rho_{tol})}{MM_{tol}} = \frac{20 \times 10^{-6} \text{ [L]} \cdot 867 \text{ [g/L]}}{92,14 \text{ [g/mol]}} = 0,000188 \text{ [mol]} \quad (10)$$

Luego, considerando cambios de unidades de medida:

$$C_e = \frac{(n_0 - n_{tol,ads})}{V_{disp,f}} = \frac{(1,88 \times 10^{-4} - 1,74 \times 10^4) \text{ [mol]} \cdot 92,14 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot 1000}{1,17 \times 10^{-3} \text{ [L]}} = 1.059 \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]$$

Así, se obtiene el par para la isoterma de 78,7 (mg/g) vs 1059 (mg/L).

Anexo D. Pruebas de determinación de la metodología.

N°	Dosis CA-s (mg)	Dosis adsorbato (µL)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Tiempo (min)	Pérdida de masa (%)
PT-1	0	500 (T)	-	-	-	-
PT-2	63,4	0	24,103	291,934	55,75	2,97
PT-3	57,2	10 (T)	23,007	291,499	55,75	12,60
PT-4	57,3	20 (T)	27,778	292,133	55,75	21,57
PT-7	60,3	20 (T)	-	-	-	-
PT-8	52,5	20 (T)	27,076	312,715	85,5	22,10
PT-9	52,3	20 (T)	17,763	311,948	85,5	22,99
PT-10	52,8	20 (T)	18,769	311,952	85,5	24,06
PT-11	50,0	20 (T)	23,219	312,715	85,5	24,88
PT-12	100,1	20 (T)	25,622	312,716	85,5	17,83
PT-13	150,0	20 (T)	21,407	312,826	85,5	13,24

(T): tolueno; (A): acetona.

Anexo E. Datos experimentales de pruebas de adsorción con 20 µL de tolueno.

Muestra	Dosis CA-s (mg)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	P _f (%)	P _h (%)
PT-14	10	22,543	312,566	72,04	96,82
PT-15*	10,8	27,353	312,399	75,78	-
PT-16	50,3	24,149	312,246	74,96	97,03
PT-17	6	25,496	312,097	72,741	97,09
PT-18	15,1	24,466	312,566	74,70	98,33
PT-19	30,3	50,63	312,517	72,95	95,92
PT-20	204,2	29,123	312,647	90,11	97,80
PT-21	55,7	23,825	312,446	76,420	97,08

PT-22	100,5	19,553	312,128	84,40	97,56
PT-23*	150,4	26,614	312,199	99,988	-
PT-24	200,6	21,215	312,122	90,284	98,09
PT-25	300,1	27,508	311,951	89,80	94,90
PT-26	5,3	29,755	312,446	75,52	96,97
PT-27	5	25,041	312,166	74,49	97,03
PT-28	10,5	30,564	312,254	67,37	97,29
PT-29	10,2	20,468	312,153	73,12	96,97
PT-30	149,9	22,725	312,267	86,21	96,16
PT-31	150,5	27,031	312,209	86,24	96,18
PT-32	249,3	25,102	311,813	89,82	96,03
PT-33	300	25,007	311,520	90,91	96,19

* Pruebas no utilizadas por incongruencias en los resultados.

Anexo F. Datos experimentales de pruebas blanco de CA-s.

Muestra	Dosis CA-s (mg)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Pérdida de masa (%)
BLAN-50*	63,4	24,103	291,93	97,03
BLAN-200	200,5	26,655	311,434	94,54
BLAN-300	299,5	25,726	311,371	94,5

*Se hizo con el primer programa térmico.

Anexo G. Datos experimentales de pruebas de adsorción con 40 uL de tolueno.

Muestra	Dosis CA-s (mg)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	P_f (%)	P_h (%)
CA(300)-40T	300,9	23,413	312,474	87,81	97,97
CA(250)-40T	250,6	31,437	311,478	83,81	95,42
CA(200)-40T	200	27,486	311,606	83,14	97,05
CA(150)-40T	150,2	23,272	311,530	84,15	99,04
CA(100)-40T	100,5	31,218	312,383	73,89	94,33
CA(50)-40T	50	35,167	311,873	71,19	92,42
CA(30)-40T	30	22,793	312,051	73,86	97,12
CA(10)-40T	10,1	22,544	311,814	71,49	97,05
CA(5)-40T	5,2	22,119	312,518	65,82	89,37

Anexo H. Datos experimentales de pruebas de adsorción con 80 uL de tolueno.

Muestra	Dosis CA-s (mg)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	P_f (%)	P_h (%)
CA(400)-80T*	400	25,534	311,553	86,55	-
CA(300)-80T	301	32,052	311,778	76,55	94,36
CA(250)-80T	250,6	64,428	311,425	77,39	96,95
CA(200)-80T	201,6	27,583	311,701	91,47	94,63
CA(150)-80T	150,7	26,463	311,332	75,59	96,97
CA(100)-80T	100,3	24,196	311,462	75,20	97,99
CA(50)-80T	50,6	24,743	311,628	71,58	96,47
CA(30)-80T	30,5	25,837	311,223	71,97	97,1
CA(10)-80T	10,9	28,824	311,214	72,00	97,01

* Pruebas no utilizadas por incongruencias en los resultados.

Anexo I. Datos experimentales de pruebas de adsorción con 10 uL de tolueno.

Muestra	Dosis CA-s (mg)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	P_f (%)	P_h (%)
CA(250)-10T	250,2	27,583	311,701	91,47	94,63
CA(150)-10T	150,3	27,048	311,944	90,15	95,41
CA(100)-10T	100,1	26,753	312,602	89,07	96,99
CA(75)-10T	75,3	25,272	311,458	87,03	97,03
CA(50)-10T	49,8	29,032	310,735	84,61	97,02
CA(30)-10T	29,8	31,770	311,148	79,34	97,06
CA(10)-10T	10,2	26,339	311,122	74,67	97,08
CA(50)-10T*	5,4	63,518	311,518	89,75	-

* Pruebas no utilizadas por incongruencias en los resultados.