

CARBÓN ACTIVADO A BASE DE SEMILLAS DE AGUAJE - FUNCIONALIZADO CON COBRE: UN MATERIAL BIFUNCIONAL PARA LA INHIBICIÓN DE *E. COLI* Y LA ADSORCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS

Edwin Javier Aylas-Orejon¹, Luz Teresa Quispe Vega², Rosario Sun-Kou^{1*}

¹Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú (email de correspondencia: msun@pucp.edu.pe)

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú

Resumen/Abstract

RESUMEN – Esta investigación se centró en la síntesis y caracterización de carbones activados (CAs) funcionalizados con cobre con el objetivo de incrementar su selectividad y capacidad adsorbente hacia los compuestos fenólicos: fenol, 4-nitrofenol (4-NF) y 4-clorofenol (4-CF) y su propiedad de inhibición de bacterias, específicamente *Escherichia coli* (*E. coli*). El CA se obtuvo a partir de semillas de aguaje (*Mauritia flexuosa* L.f.), y la activación se realizó químicamente con H₃PO₄. Posteriormente se modificó estructuralmente el material, incorporando en su superficie Cu mediante impregnación a humedad incipiente. Las condiciones más óptimas de síntesis fueron: pH 3, 10% w/w Cu y temperatura de reducción de 500°C. La caracterización se realizó mediante FTIR, Titulación Boehm, adsorción-desorción de N₂ y SEM-EDX. La mayor adsorción de los compuestos fenólicos se logró con la muestra CaCu10%-500, en el orden siguiente: 4-NF > 4-CF > fenol. En cuanto a la actividad bacteriostática, se observó con la muestra CaCu10%-500 una reducción en 97,29% de las células viables, contrario al efecto que tuvo el CA sin funcionalizar cuyo número de células viables (colonia) se incrementó.

ABSTRACT – This research focused on the synthesis and characterization of copper-functionalized activated carbons (ACs) to improve their selectivity and adsorptive capacity towards phenolic compounds: phenol, 4-nitrophenol (4-NF) and 4-chlorophenol (4-CF) and their bacteriostatic properties, specifically *Escherichia coli* (*E. coli*). The ACs were obtained from aguaje seeds (*Mauritia flexuosa* L.f.), and the activation was carried out chemically with H₃PO₄. Subsequently, the material was structurally modified by incorporating Cu into its surface by impregnation at incipient moisture. The most optimal synthesis conditions were: pH 3, 10% w/w Cu and reduction temperature of 500 ° C. The characterization was carried out by FTIR, Boehm titration, N₂ adsorption-desorption and SEM-EDX. The greatest adsorption of phenolic compounds was achieved with the CaCu10%-500 sample, in the following order: 4-NF > 4-CF > phenol. Regarding bacteriostatic activity, a 97.29% reduction in viable cells was observed with the CaCu10%-500 sample, contrary to the effect of the unfunctionalized CA, whose number of viable cells (colony) increased.

Keywords: Carbón activado funcionalizado, cobre, adsorción, compuestos fenólicos, *E. coli*

Introducción

La contaminación del agua por desechos orgánicos y por compuestos fenólicos (éstos últimos provenientes de industrias como la del acero, pesticidas y productos farmacéuticos), representan un problema ambiental a nivel mundial. En el Perú, el crecimiento de la producción de acero y el uso indiscriminado de pesticidas han incrementado la presencia de fenol y 4-nitrofenol en suelos y cuerpos de agua. Además, el uso de antisépticos que contienen 4-clorofenol agrava aún más, la exposición a estos compuestos (1). Debido a su alta toxicidad y persistencia en el medio ambiente, organismos como la USEPA y la Unión Europea (2), han estableciendo límites máximos permitidos en el agua. Estos compuestos afectan tanto a organismos acuáticos como terrestres, ya que pueden acumularse en peces y, a través de la cadena alimentaria, representar un riesgo para la salud humana. Para su eliminación, se han

explorado diversas tecnologías, siendo la adsorción con carbón activado una de las más efectivas y ecológicas, pues no genera subproductos que puedan afectar el medio ambiente. No obstante, estudios previos han demostrado que la cantidad de material adsorbido varía, lo que sugiere la influencia de otros factores. En esta línea, Vidic et al. (3) reportó que la presencia de oxígeno disuelto favorece la adsorción química de los compuestos fenólicos. En otro estudio (4) se reportó una mejora en la capacidad de adsorción de un material adsorbente mediante el uso de metales de transición.

En este contexto, la presente investigación se centró en incrementar la selectividad de los centros adsorptivos del carbón activado mediante su funcionalización con cobre, a fin de mejorar su capacidad adsorbente hacia los compuestos fenólicos: fenol, 4-nitrofenol (4-NF) y 4-clorofenol (4-CF) y su propiedad de inhibición de bacterias,

específicamente *Escherichia coli* (*E. coli*). Esto último constituye un efecto bacteriostático similar al de la plata, pero a un costo más accesible. Para ello, se evaluó la adsorción de los contaminantes en función de la concentración del compuesto fenólico, pH, contenido de cobre y la temperatura de reducción

En este estudio se utilizó como material precursor la semilla de aguaje, que actualmente constituye un residuo agroindustrial muy abundante en la región de Ucayali (selva del Perú), con este estudio se busca dar un mayor valor agregado a las semillas de aguaje y lograr también aprovechar mejor las materias primas locales.

Así, esta investigación no solo se centró en la adsorción de contaminantes fenólicos, sino también en utilizar la propiedad bacteriostática del carbón activado funcionalizado con Cu para la inhibición de bacterias como *E. coli*.

Experimental

Preparación de los carbones activados (CAs)

El carbón activado (CA) se obtuvo por activación química a partir de las semillas de aguaje (*Mauritia flexuosa* L.F.), mediante impregnación con H_3PO_4 a 85 °C durante 2 h, y con una relación de 0,75g H_3PO_4 /g $_{precursor}$ (5). Posteriormente, las muestras fueron carbonizadas a 600°C empleando un flujo de N_2 de 250 mL/min. Finalmente, las muestras fueron lavadas hasta pH 5, secadas a 100°C y tamizadas (tamaño 0,25 mm- malla N°60, ASTM).

Impregnación de cobre

Para la impregnación de cobre se siguió el procedimiento descrito por Ferreti (6): Se preparó soluciones $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, con tres diferentes pH (2, 3 y 5), y relaciones de impregnación de 0,05; 0,1 y 0,2 g $_{Cu}$ /g $_{CA}$, equivalentes al 5%, 10% y 20% en peso de cobre. Se utilizó 2 g de CA y 50 mL de la solución impregnante. La mezcla fue colocada en un rotaevaporador (Heidolph, Hei VAP Advantage) y el proceso se desarrolló en dos fases:

- Primera fase: 6 h a 60°C con agitación constante (120 RPM) y presión atmosférica.
- Segunda fase: 1 h a 80°C con agitación de 120 RPM y una presión manométrica de 100 mmHg.

Al finalizar la segunda fase, toda la solución impregnante fue eliminada, obteniéndose el CA impregnado con cobre. El sólido resultante fue secado a 100°C por 12 h.

Tabla 1. Lista de los CAs impregnados con cobre

Nomenclatura	pH impregnación Cu	% de cobre impregnado	T _{reducción} (°C)
2CACu10%-400	2	10	400
CACu10%-400	3	10	400
5CACu10%-400	5	10	400
CACu5%-400	3	5	400
CACu20%-400	3	20	400
CACu10%-500	3	10	500
CACu10%-600	3	10	600

Posteriormente, durante la reducción térmica, se aplicó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar 105 °C permaneciendo por un tiempo de 30 min, luego se elevó hasta la temperatura de reducción final (400°C, 500°C y 600°C) donde se mantuvo por 3 h. Se utilizó durante el proceso un flujo de N_2 de 250 mL/min. En la Tabla 1 se detalla la nomenclatura y las condiciones empleadas en cada muestra.

Proceso de adsorción

Los ensayos de adsorción se realizaron por duplicado y por lotes con tiempo de contacto de 4 h (tiempo de equilibrio), utilizando 0,02 g de CA en un volumen de solución de 20 mL, a pH = 2 para el 4-nitrofenol (4-NF) y pH = 3 para el fenol y el 4-clorofenol (4-CF) (7). El análisis de la concentración de los compuestos fenólicos se realizó mediante espectrofotometría UV-Visible (Perkin Elmer modelo Lambda 2), utilizando longitudes de onda específicas para cada compuesto: 270 nm (fenol), 280 nm (4-CF) y 317 nm (4-NF) (7).

Las isotermas se obtuvieron graficando, la capacidad de adsorción (q_e) versus concentración del adsorbato (C_e), todo esto en condiciones de equilibrio.

Análisis Bacteriostático

Para el análisis bacteriostático se mezcló 0,1 g del CA funcionalizado esterilizado en 30 mL de una suspensión que contenía una concentración conocida de *E.coli* en un volumen de 200 mL y se agitó a 200 RPM a 37 °C por 10 min. Paralelamente, se llevó a cabo, un ensayo de control sin CA. Se tomó 1 mL del cultivo de bacterias de *E.coli* y se hicieron diluciones sucesivas de la muestra inicial. Posteriormente, se extendió una gota de 0,1 mL de la muestra diluida sobre placas conteniendo agar agar y las muestras fueron colocadas en una incubadora. Este ensayo se realizó por triplicado. Después de finalizada la incubación de las placas a 37 °C durante 24 h, se contó el número de células viables (colonias) manualmente.

Los resultados después de la multiplicación con el factor de dilución, se expresaron como unidades formadoras de colonias (UFC) por mililitro (UFC/mL) (8).

Resultados y Discusión

Análisis FTIR

En la Figura 1 se observa el espectro FTIR comparativo de los CA impregnados, obtenidos en un equipo FTIR Perkin Elmer Spectrum 100. Se observa una banda intensa a 3425 cm^{-1} , atribuida a vibraciones O-H en grupos carboxílicos. Las señales en 1716 cm^{-1} y 1573 cm^{-1} corresponden a enlaces C=O en ésteres lactónicos y C=C en anillos aromáticos, respectivamente (9). La señal a 1170 cm^{-1} se atribuye a tensiones de P-O-P, P=O y C-O en fosfatos, mientras que la de 1082 cm^{-1} indica flexiones C-O en carbonilos (10). En los carbones con 10% Cu y diferentes temperaturas de reducción, la señal a 1170 cm^{-1} desaparece.

Adicionalmente, aparece un nuevo pico a 502 cm^{-1} , asociado al enlace químico del cobre con el carbón (10).

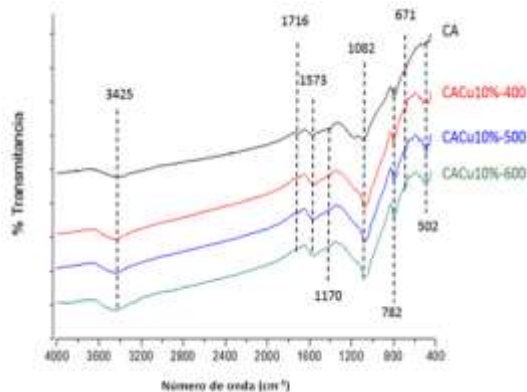


Figura 1. Espectros FTIR del CA y de los carbones activados impregnados con Cu al 10% en peso y con temperaturas de reducción térmica de 400°C, 500 °C y 600°C.

Titulación Boehm

En la Tabla 2 se presenta la cuantificación de la acidez superficial de los carbones activados evaluados mediante titulación Boehm. Los ensayos se realizaron con ayuda de un potenciómetro SI Analytics, modelo 850. El CA presenta una mayor presencia de grupos lactónicos ($3,08\text{ mmol H}^+/\text{g}$), seguido de carboxílicos ($1,12\text{ mmol H}^+/\text{g}$) y fenólicos ($0,03\text{ mmol H}^+/\text{g}$). Lo anterior evidencia de que el carácter de la superficie del carbón activado es predominantemente ácida. La presencia de Cu en la superficie del carbón puede catalizar la descomposición de grupos lactónicos a temperaturas de 400–600 °C, facilitando la formación de grupos carboxílicos y fenólicos.

Tabla 2. Grupos ácidos superficiales presentes en los carbones activados.

Muestra	Carboxílico $\text{mmol H}^+/\text{g}$	Lactónico $\text{mmol H}^+/\text{g}$	Fenólico $\text{mmol H}^+/\text{g}$	Total $\text{mmol H}^+/\text{g}$
CA	$1,12 \pm 0,04$	$3,08 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,12$	$4,23 \pm 0,12$
CACu10%-400	$1,34 \pm 0,08$	$0,50 \pm 0,16$	$1,51 \pm 0,18$	$3,35 \pm 0,11$
CACu10%-500	$1,68 \pm 0,20$	$0,30 \pm 0,29$	$1,65 \pm 0,26$	$3,63 \pm 0,16$
CACu10%-600	$1,70 \pm 0,11$	$0,31 \pm 0,21$	$1,55 \pm 0,20$	$3,56 \pm 0,08$

Este efecto catalítico promueve la apertura de anillos funcionales y la reordenación estructural, lo que aumenta la accesibilidad de los sitios ácidos. Estos cambios se reflejan en la Tabla 2 donde se observa un incremento tanto de la

cantidad como en la accesibilidad de los grupos funcionales de los carbones funcionalizados.

Adsorción-desorción de N_2

Los parámetros texturales de los carbones con y sin modificación se presentan en la Tabla 3, los cuales fueron obtenidos mediante un equipo Gemini VII 2390t. Se observa que el CA posee un área superficial superior a $600\text{ m}^2/\text{g}$, con una estructura compuesta principalmente por micro y mesoporos.

Tabla 3. Parámetros texturales de los carbones funcionalizados con y sin cobre

Muestra	Área superficial S_{BET} (m^2/g)	Área microporosa t-plot (m^2/g)	Área mesoporosa (m^2/g)	Diámetro promedio de poro (nm)
CA	1194	1083	111	2,87
CACu 10%-400	787	751	36	2,93
CACu 10%-500	760	673	87	3,07
CACu 10%-600	714	635	79	3,04

La reducción del área superficial en los carbones funcionalizados probablemente se deba a que, a temperaturas superiores a 450°C , la especie reducida predominante es Cu^+ , con un radio atómico de 77 pm (11). Después de la reducción a temperaturas mayores a 525°C , el radio atómico de la especie predominante Cu^0 es de 128 pm, lo suficiente para bloquear los microporos. No obstante, la distribución bimodal del material (figura no mostrada) se mantiene, ya que el cobre impregnado actúa como un agente retardante en la calcinación, protegiendo así la matriz del carbón (12).

Microscopia electrónica de barrido (SEM) acoplada con la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).

La morfología de los carbones preparados se analizó mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando un equipo FEI, modelo Quanta 650. En la Figura 2, se presenta la micrografía SEM del CA, donde se observa la presencia de micro y mesoporos. Se pueden distinguir poros circulares pequeños, con diámetros entre 2 y $3\text{ }\mu\text{m}$, así como poros de mayor tamaño, que varían entre 25 y $30\text{ }\mu\text{m}$. Esta estructura porosa es el resultado del proceso de activación con ácido fosfórico aplicado a las semillas de aguaje.

En la Figura 3 se observa la micrografía SEM de la muestra CACu10%-500, donde el cobre impregnado (en forma de pequeñas partículas) se encuentra mayoritariamente adherido a la superficie del material. En esta muestra, la especie de cobre presente es Cu^{+1} (13). El contenido de cobre impregnado es del 9,88 %, un valor muy cercano al 10% esperado, según el análisis EDX (Tabla 4). Este resultado podría atribuirse al incremento de la temperatura

de reducción, que favorece una mayor descomposición y reducción del cobre impregnante.

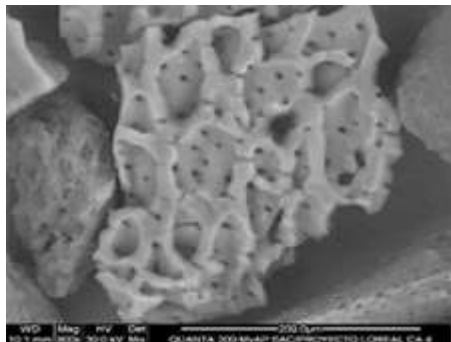


Figura 2. Micrografías SEM del carbón activado (CA)

En la Tabla 4 se compara la composición elemental de los carbones estudiados, obtenidos mediante EDX. En particular, el carbón activado precursor (CA) está compuesto por 77,62 % de carbono, 17,28 % de oxígeno y 5,1% de fósforo, este último proveniente del agente activante. La relación aproximada de 5:1 entre carbono y oxígeno es consistente con los valores reportados en investigaciones previas (5, 7).

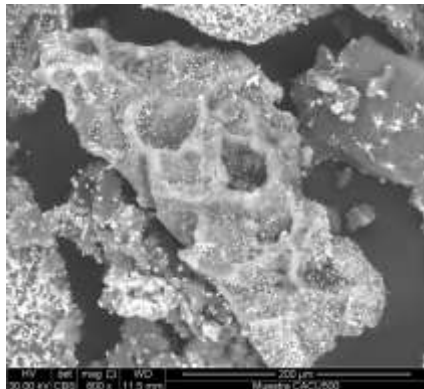


Figura 3. Micrografías SEM del carbón activado CACu10%-500

Tabla 4. Composición elemental determinado por EDX

Material adsorbente (% masa)		
Elemento	CA	CACu10%-500
Carbono	77,62	64,84
Oxígeno	17,28	15,96
Fosforo	5,10	9,30
Cobre	-	9,88

Efecto del porcentaje en peso de cobre impregnado en CA
En las Figuras 4 y 5 se presentan las curvas cinéticas del 4-CF y 4-NF, respectivamente. En ellas se puede apreciar que cuando aumentó la concentración de cobre de 5% a 10%, se incrementó la capacidad de adsorción, por el contrario,

cuando se varió la concentración de 10 % a 20 %, la adsorción de los tres compuestos fenólicos se redujo. Se observó que la máxima capacidad de adsorción se logra cuando el porcentaje de cobre fue del 10%. Este hecho puede estar asociado a que la presencia de Cu en la superficie del carbón activado crea nuevos centros activos mejorando la adsorción. Pero cuando se alcanza cierta cantidad de Cu, los centros activos originales del carbón son saturados por el cobre, con un consiguiente bloqueo de los poros y disminución de la capacidad de adsorción. Este efecto también fue reportado en otro trabajo de investigación donde se incorporó cobre en un carbón activado con la finalidad de emplearlo como catalizador (14).

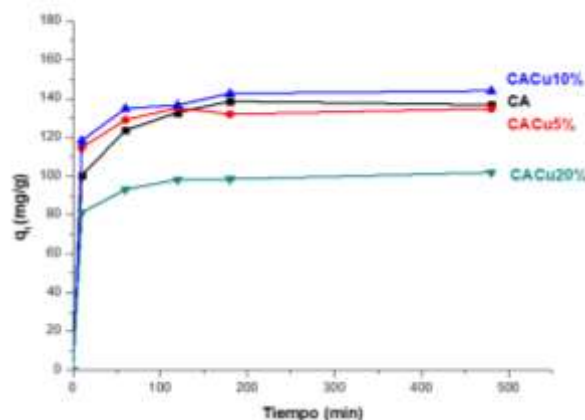


Figura 4. Cinética de adsorción del 4-CF utilizando carbón funcionalizado con diferentes porcentajes en peso de Cu.

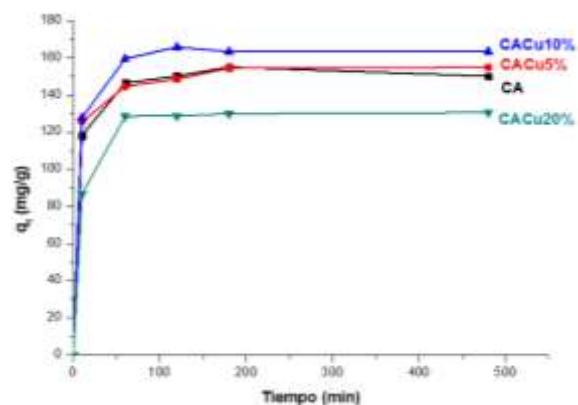


Figura 5. Cinética de adsorción del 4-NF utilizando carbón funcionalizado con diferentes porcentajes en peso de Cu

Efecto de la temperatura de reducción térmica

En la Figura 6 se observa que la capacidad de adsorción de los carbones funcionalizados con cobre obtenida para 4-CF y 4-NF tienden a aumentar con el incremento de la temperatura de reducción térmica hasta los 500°C y decae a

mayor temperatura. Por otro lado, para el fenol, el mayor incremento fue entre 200 y 250°C, rango de temperaturas en las cuales aparece la especie inestable de cobre: β - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, la cual estaría relacionada con el ligero incremento en la capacidad de adsorción de los tres compuestos fenólicos (5). El alto valor observado en la capacidad adsorptiva a 500°C, se debe a que en esa temperatura se lleva a cabo la reducción de Cu^{+2} a Cu^{+1} (13). A temperaturas de reducción superiores a 525°C la especie predominante es Cu^0 , que es la especie menos reactiva del cobre.

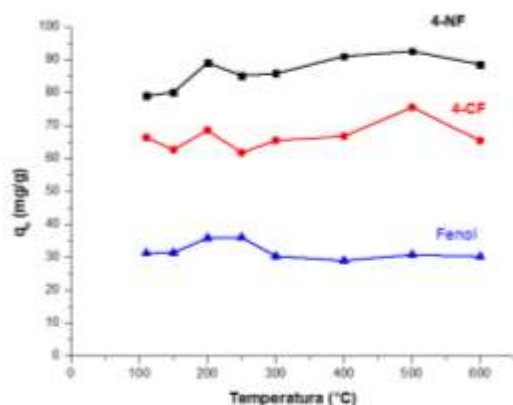


Figura 6. Capacidad de adsorción q_e (mg/g) de la muestra CACu10%-500 utilizando diferentes temperaturas de reducción.

Adsorción de compuestos fenólicos

En la Figura 7 se observa las isotermas experimentales de adsorción de los tres compuestos fenólicos empleando el CACu10%-500 como adsorbente. Se observa que, las isotermas del fenol y 4-CF son del tipo L según la clasificación de Giles. Esto indica que la adsorción ocurre mediante la formación de una monocapa con una orientación espacial única en la superficie del carbón. En contraste, la isoterma del 4-NF es de tipo H, lo que sugiere una fuerte adsorción preferencial, evidenciada por una pendiente inicial alta y un incremento progresivo en la capacidad de adsorción con la concentración del adsorbato en equilibrio. Teniendo en cuenta la capacidad máxima de adsorción de la muestra CACu10%-500, el orden de adsorción de los compuestos fenólicos fue el siguiente:

$$4\text{-NF} > 4\text{-CF} > \text{fenol}$$

Esta preferencia en la adsorción, es asociada a la presencia de los grupos sustituyentes en el anillo aromático. El grupo $-\text{NO}_2$ es fuertemente desactivante, mientras que el grupo $-\text{Cl}$ es débilmente desactivante y el grupo $-\text{OH}$ es fuertemente activante, todo lo cual se relaciona con la teoría del complejo π o de “transferencia de carga”.

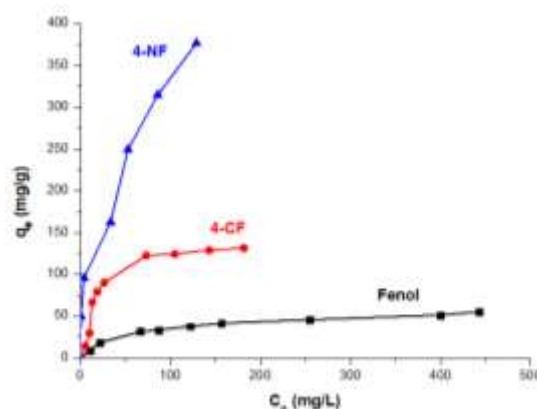


Figura 7. Isotermas de adsorción del fenol, 4-CF y 4-NF utilizando CACu10%-500 como adsorbente. Condiciones: $m = 0,02$ g, $v = 20$ mL de solución, $t = 4$ h, $\text{pH} = 3$ para fenol y 4-CF, $\text{pH} = 2$ para 4-NF y $T = 21^\circ\text{C}$.

La adsorción del 4-NF fue mayor usando la muestra CACu10%-500 ($q_e = 376,78$ mg/g) comparado con el carbón sin impregnar ($q_e = 331,66$ mg/g), mientras que para el 4-CF los valores son similares en ambos casos ($q_e \approx 132$ mg/g). En contraste, la adsorción del fenol disminuye en la muestra CACu10%-500 ($q_e = 55,15$ mg/g) comparado con el carbón sin modificar ($q_e = 64,39$ mg/g). Este comportamiento se puede asociar a que la impregnación de cobre introduce grupos oxigenados ácidos (carboxílicos y fenólicos) que reducen la adsorción de compuestos fenólicos. La mayor adsorción del 4-NF se explica por la interacción entre el grupo $-\text{NO}_2$ (base intermedia) y el Cu^{+1} impregnado, que actúa a su vez, como un nuevo centro de adsorción. Por otro lado, la capacidad adsorptiva hacia el 4-CF de los carbones funcionalizados con cobre se mantuvo casi igual, esto se atribuye a que $-\text{Cl}$ (base fuerte) no tiene mucha afinidad con el Cu^{+1} .

Actividad bacteriostática

En la Tabla 5 y en la Figura 8 se presentan los resultados de la evaluación de la actividad bacteriostática del CA y del CACu10%-500. Los mejores resultados se obtuvieron con el carbón funcionalizado con cobre, logrando una reducción del 97,29 % en el número de células viables formadoras, contrario al efecto que tuvo el CA sin funcionalizar cuyo número de células viables (colonia) se incrementó hasta un 166,7 %

La inactivación de las cepas de *E. coli* se atribuye al contacto directo de la bacteria con la superficie del carbón activado funcionalizado, ello debido a que el Cu^{+1} tiene una alta afinidad por el ADN bacteriano, permitiendo una unión rápida (15). Este efecto también se asocia con el tamaño de las partículas y la atracción electrostática entre la carga positiva del ion metálico y la carga negativa de la pared celular de las bacterias, especialmente en bacterias gramnegativas como *E. coli*.

Tabla 5. Número de células viables de *E. coli* en contacto con: CA, Control y CACu10%-500.

Muestra	Número de células viables de <i>E. coli</i> (UFC/mL)	Log (UFC/mL)	Actividad bacteriostática (R)
CA	$6,4 \times 10^6$	6,81	-0,43
Control	$2,4 \times 10^6$	6,38	0,00
CACu10% 500	$6,5 \times 10^4$	4,81	1,57

Adicionalmente, el tamaño aproximado de *E. coli* es de 2 μm de largo por 0,5 μm de diámetro, mientras que el radio atómico del Cu^{+1} es de 96 pm ($9,6 \times 10^{-5} \mu\text{m}$), lo que favorece la adhesión de los iones. Esta interacción provoca la desnaturalización de la membrana externa y la ruptura de la membrana plasmática, contribuyendo a la inactivación bacteriana.

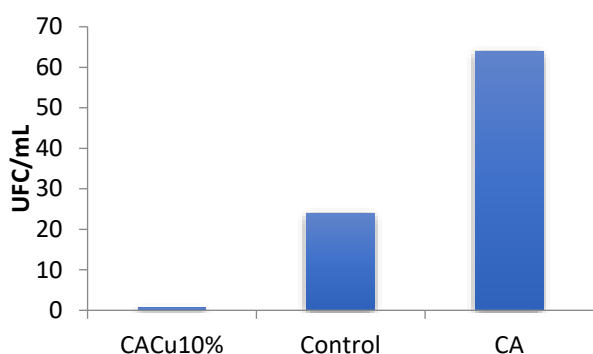


Figura 8. Número de células viables de *E. coli* en contacto con los diferentes sustratos: Control, CA y CACu10%-500

Conclusiones

A partir de las semillas de aguaje como material precursor, se lograron preparar carbones activados químicamente con H_3PO_4 y funcionalizados con cobre, los cuales mostraron tener mayores propiedades adsorbentes hacia los compuestos fenólicos: fenol, 4-CF y 4-NF comparado con CA, de acuerdo al siguiente orden: 4-NF > 4-CF > fenol. El 4-NF fue el compuesto más adsorbido debido a la presencia del grupo $-\text{NO}_2$, que actúa como un fuerte agente desactivante, haciendo que la molécula sea más electrofílica. Esta mayor capacidad se atribuye también a la mayor presencia de grupos lactónicos y fenólicos, que aportan acidez intermedia en los carbones funcionalizados con cobre.

Las condiciones más óptimas obtenidas durante el proceso de funcionalización con cobre fueron: pH 3, 10% w/w Cu y temperatura de reducción de 500°C. Esto se evidenció por la mayor adsorción de los compuestos fenólicos que se logró con la muestra CaCu10%-500.

Por otro lado, se evidenció que el carbón funcionalizado con cobre presenta buenas propiedades de inhibición de bacterias, como *E. coli*. Los resultados mostraron una reducción del 97,29% de las células viables (colonia), contrario al efecto que tuvo el CA sin funcionalizar cuyo número de células viables se incrementó hasta un 166,7 %.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Caracterización de Materiales (CAM) y a la Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú por las facilidades otorgadas para la realización de los análisis SEM y por el apoyo logístico brindado.

Referencias

1. Agency for Toxic Substances & Disease Registry: Public Health Statement for Phenol. Disponible en: http://www.astdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.html.
2. Unión Europea. Reglamento (CE) No 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas. Diario Oficial de la Unión Europea, L 353, 1-1355. Disponible en <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A32008R1272>
3. M. Ahmaruzzaman; S. Gayatri, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2011**, 56, 3004-3016.
4. H. Liu; W. Liu; J. Zhang; Ch. Zhang; L. Ren; L. Y. Li, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 185, 1528 - 1535.
5. D. Obregon; M.R. Sun-Kou, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2014**, 2: 2280-2288.
6. C. Ferretti, Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, **2010**.
7. J. Aylas; M.R. Sun-Kou, *II Workshop on Adsorption, Catalysis and Porous Materials, Universidad de los Andes*, **2013**; 105-106.
8. Z. Shi; K. Neoh; E. Kang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 46, 439 - 445.
9. C. Lua; T. Yang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 274, 594-601.
10. R. Arroyo; S. Bernés; E. Gonzáles; M. Méndez; A. Perez, *Elsevier Educación Química*, **2012**, 23, 127-135
11. I. Morozov; K. Znamenkov; Y. Korenev; O. Shlyakhtin, *Thermochimica Acta*, **2003**, 430, 173-179.
12. M. Haro; B. Ruiz; M. Andrade; A. Mestre; J. Parra; A. Carvalho; C. Ania, *J. Microporous and Mesoporous Materials*, **2011**, 154, 68 - 73.
13. E. Moosavi; S. Dastghei; R. Karimzadeh, *Energies*, **2012**, 5, 4233-4250
14. F. Wei; Y. Zhang; F. Lu; P. Chu and Z. Ye, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 197, 352-360
15. W. Prutz; J. Butler; E. Land, *International Journal of Radiation Biology*, **1990**, 58, 215 - 234.