

Obtención de carbón activado a partir de diferentes precursores lignocelulósicos: caracterización y evaluación de la capacidad de adsorción de contaminantes fenólicos

Preparation of activated carbon from different lignocellulosic precursors: characterization and evaluation of the adsorption capacity of phenolic pollutants

COLCIENCIAS TIPO 1. ARTÍCULO ORIGINAL

RECIBIDO: ENERO 2, 2016; ACEPTADO: FEBRERO 1, 2016

Nelson Giovanni Rincón Silva
giovannyveland@gmail.com

Universidad de los Andes, Bogotá-Colombia

Resumen

Se obtiene carbón activado granular a partir de cáscara de semillas de eucalipto, pino y hueso de durazno, utilizando el método de activación química empleando como agente impregnante ácido sulfúrico al 30 % v/v. Los carbones obtenidos se caracterizaron mediante la fisisorción de N₂, se emplea el método B.E.T. para determinar el área superficial de las muestras, donde se obtienen valores entre 358 y 418 m²/g; también se emplea la ecuación Dubinin-Radushkevich para obtener el volumen de microporo, donde se reportan valores entre 0,34 y 0,63 cm³/g. Asimismo, se observó que las muestras obtenidas presentan carácter ácido ya que el contenido de sitios ácidos es mayor que el contenido de sitios básicos, lo que se confirmó con los valores de pH en el punto de carga cero, aspecto correlacionado con la naturaleza del agente activante. Finalmente, se evaluó la capacidad de adsorción de fenol y clorofenol, donde se evidenciaron capacidades de adsorción de hasta 32,258 y 58,824 mg/g en el mismo orden para los carbones activados.

Palabras Clave

Carbón activado; adsorción; fenol; clorofenol; área superficial aparente; contaminantes prioritarios; materiales lignocelulosicos.

Abstract

Granular activated carbon was obtained from seed husk eucalyptus, pine and peach bone using the method of chemical activation using as impregnating agent sulfuric acid at 30% v/v. The coals were characterized by N₂ physisorption, the B.E.T. method is used determining the surface area of the samples where values between 358 and 418 m²/g were obtained, the Dubinin-Radushkevich equation is also used to obtain the micropore volume where values between 0.34 and 0.63 cm³/g were reported. Likewise, it was noted that the samples obtained exhibit acidic since the content of acid sites is greater than the content of basic sites, which was confirmed with the pH values at the point of zero charge, appearance correlated with the nature of the activating agent. Finally, was evaluated the adsorption capacity of phenol and chlorophenol, where adsorption capacities with values up 32.258 and 58.824 mg/g in the same order for activated carbons were reported.

Keywords

Activated carbon; adsorption; phenol; chlorophenol; apparent surface area; priority pollutants; lignocellulosic materials.

Se expresa un gran agradecimiento a la Universidad de los Andes, especialmente al Departamento de Química. Asimismo, se agradece a la Universidad Pedagógica Nacional donde se realizaron algunas etapas de investigación y a la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

I. INTRODUCCIÓN

El carbón activado es un material poroso carbonáceo con gran área superficial, capaz de adsorber una gran diversidad de sustancias tanto en fase gaseosa como líquida, es un material conocido desde principios del siglo pasado, por sus propiedades adsorbentes (Rodríguez-Reinoso & Linares-Solano, 1989). En la actualidad es ampliamente utilizado para remover el color, olor, sabor y un sin número de impurezas orgánicas durante el tratamiento de agua para el uso doméstico e industrial. También se usa en la recuperación de solventes, en la remoción del color en diversas esencias azucaradas, en el control de la contaminación ambiental, en la industria farmacéutica y médica (Rodríguez-Reinoso & Linares-Solano, 1989; Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). La obtención de Carbones Activados [CAs] a partir de material lignocelulósico es ampliamente usada en la industria debido al bajo costo y a la abundancia de este tipo de materiales en la naturaleza. Este tipo de precursores son muy importantes, pues permiten la obtención de carbones activados con variedad de tamaños y distribuciones de poro, variando las condiciones de preparación tales como temperaturas, tiempos de activación y agentes activantes (Rodríguez-Reinoso & Linares-Solano, 1989). Las propiedades finales de un carbón activado están determinadas en gran medida por el material precursor, debido a que es éste quien establece en forma esencial las características estructurales del carbón resultante. De esta manera, lo que se hace durante un proceso de activación es básicamente abrir los poros que se han podido tapar por depósito de alquitranes pero respetando la estructura original del carbonizado del material de partida (Rodríguez-Reinoso & Linares-Solano, 1989). Durante el proceso de activación del carbón se presentan reacciones de oxidación y degradación de matrices de carbón, así como reordenamientos estructurales en los precursores, que permiten la acomodación de los átomos de carbono en dichas capas aromáticas, las cuales con frecuencia se agrupan formando pilares de algunas capas que estructuran unos pequeños cristales dentro de la disposición carbonosa de la matriz general (Rodríguez-Reinoso & Linares-Solano, 1989).

La principal aplicación del carbón activado es la adsorción de sustancias, de ahí que se le conoce como el adsorbente universal (Moreno-Castilla, 2004, Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). La adsorción de contaminantes en fase líquida es un proceso más complicado que en fase

gaseosa, las principal diferencia de estos sistemas es que en la fase acuosa el proceso es esencialmente de intercambio, de esta manera muchas moléculas se adsorben no solo porque son atraídas por el sólido, sino porque también la disolución puede rechazarlas, un ejemplo típico es la adsorción de moléculas hidrófobas por adsorbentes hidrófobos en solución acuosa, en este caso la adsorción se debe fundamentalmente al rechazo del agua hacia las moléculas hidrófobas y no a la atracción de estas por la superficie del sólido, otra diferencia es que las isothermas en solución pueden presentar no-idealidad no solo debido a las interacciones laterales entre moléculas adsorbidas, sino también debido a la no-idealidad en disolución, y por último la adsorción en multicapa es menos corriente en fase acuosa que en fase gaseosa (Rodríguez-Reinoso & Linares-Solano, 1989; Moreno-Castilla, 2004).

Entre las sustancias orgánicas contaminantes más estudiadas para ser removidas mediante CAs se encuentran los fenoles, los cuales son considerados contaminantes prioritarios por la organización mundial de la salud y por la Agencia de Protección Ambiental (*Environmental Protection Agency*, EPA) debido a su toxicidad sobre los organismos incluso a bajas concentraciones debido a sus efectos negativos en el ambiente y los inconvenientes generados en el equilibrio biológico como la muerte de la vida en hábitats acuáticos, la inhibición de las actividades normales de microorganismos y los efectos carcinógenos en varios animales (Ahmaruzzaman & Sharma, 2005; Qing-Song, Tong, Peng, Ji-Ping, & Nan, 2010). El fenol y sus derivados se utilizan en un gran número de industrias como la farmacéutica, química y petroquímica, además en procesos donde se sintetiza: papel, madera, caucho, colorantes, plaguicidas, etc. (Dabrowski, Podkoscielny, Hubicki, & Barczak, 2005; Qing-Song et al., 2010). Por tal razón hay presencia de grandes cantidades de subproductos químicos con presencia de fenoles que son arrojados a fuentes hídricas y en algunas ocasiones este proceso se realiza sin ningún tipo de vigilancia y control (Ahmaruzzaman & Sharma, 2005; Hamdaoui & Naffrechoux, 2007; Jinbei, Meiqiong, & Wentao, 2015).

Bajo esta perspectiva, en esta investigación se obtuvieron tres muestras de carbón activado mediante activación química, los cuales se caracterizaron por adsorción física de nitrógeno a 77 K, para determinar su área superficial aparente y volumen de microporo, también se caracterizaron sus propiedades químicas mediante método de titulación de masas espectroscopia FT-IR y el

método de valoración selectiva ácido-base, para finalmente aplicarlos en la adsorción de contaminantes fenólicos prioritarios desde solución acuosa.

II. 2. METODOLOGÍA

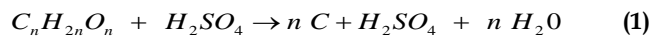
A. Tratamiento del precursor

El precursor utilizado en esta investigación fue un material lignocelulósico, proveniente de semillas de eucalipto recolectadas en el parque de la Independencia en la ciudad de Bogotá (Colombia), semillas de pino recolectadas en la vereda-El Chital cerca al Pantano de Vargas en el departamento de Boyacá (Colombia) y hueso de durazno, recogido de la plaza de Corabastos en la ciudad de Bogotá.

Estos materiales fueron secados a una temperatura de 80 °C y posteriormente trituradas mecánicamente para después tamizarlas a un tamaño de partícula de 3,5 mm, tamaño apropiado para sintetizar carbón granular como lo indican Rodríguez-Reinoso y Linares-Solano (1989)

B. Activación con ácido sulfúrico

Este método de activación es un método alternativo para preparar carbones activados, ya que usualmente se prefieren sales como $ZnCl_2$ o bases como KOH o NaOH. El ácido sulfúrico es un poderoso agente deshidratante, que reacciona con compuestos orgánicos, removiendo agua y degradando la materia orgánica del precursor a carbón elemental, como se muestra en la siguiente ecuación química: (Olivares-Marín, Fernández-González, Macías-García & Gómez-Serrano, 2012):



En algunos materiales lignocelulósicos específicos como la madera o huesos de frutos, el ácido sulfúrico puede promover una degradación parcial de fracciones de celulosa y hemicelulosa principalmente por vía de reacciones de deshidratación, conduciendo a residuos de lignina modificados. Adicionalmente, el H_2SO_4 es un ácido fuerte que puede reaccionar con componentes inorgánicos presentes en los materiales lignocelulósicos originando su disolución (Cuerda-Correa, Díaz-Díez, Macías-García & Ganán-Gómez, 2006). De hecho, este ácido es empleado en lavado de precursores del carbón activado o productos finales para retirar impurezas.

C. Activación de las Muestras

Los materiales lignocelulósicos se impregnaron con H_2SO_4 , con agitación constante. Las condiciones controladas en la impregnación fueron:

- Concentración del ácido: 30 % v/v
- Relación de impregnación del ácido y la muestra: 200 mL de ácido/100 g Muestra
- Temperatura de impregnación: 20 °C
- Tiempo de contacto durante la impregnación: 10 horas
- Velocidad de agitación: 90 Rev min^{-1}

Después se procedió a la carbonización de las muestras en atmósfera de nitrógeno, en un horno horizontal, empleando una celda de acero inoxidable para contener las muestras. Los materiales impregnados fueron carbonizados hasta una temperatura final de 600 °C con un flujo de nitrógeno de 50 $cm^3 min^{-1}$ y una velocidad de calentamiento lineal de 5 °C min^{-1} , por un tiempo de residencia de dos horas. Finalmente las muestras se lavaron con agua doblemente destilada con el fin de eliminar restos del agente activante hasta pH constante (Olivares-Marín et al., 2012). La nomenclatura asignada para los carbones se basa en las iniciales del material lignocelulósico de partida, de la siguiente manera: CAE, CAP y CAD para los sólidos obtenidos desde la semilla de eucalipto, semilla de pino y hueso de durazno, en el mismo orden.

D. Caracterización

Área superficial aparente y porosidad

Se desorbieron 100 mg de cada una de las muestras durante 3h, hasta alcanzar una presión de vacío específica, Posteriormente se tomaron isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K y a partir de los resultados obtenidos, se calculó el área superficial aplicando el modelo B.E.T; el volumen de microporos, se calculó usando el modelo de Dubinin-Radushkevich (Brunauer, Emmett & Teller, 1938; Martín, 1998; Lovera, 2003).

Química superficial

Se empleó el método de las titulaciones selectiva (Boehm, 1994; 2002) para la determinación de sitios básicos y ácidos totales en la superficie del carbón. El pH en el punto de carga cero se determinó usando el método de titulación de masas en un equipo titulador TitroLine easy (Schott, Alemania) (Babic, Milonjic, Polovina & Kaludierovic, 1999; Kosmulski, 2004). Finalmente se

realizó análisis infrarrojo por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier [FTIR] FT-IR Nicolet™ iS™10 (Thermo Scientific, Dinamarca) para evaluar la química superficial de los sólidos (Pakulaa, Swiatkowski, Walczyk & Biniak, 2005; Saka, 2012).

E. Isotermas de adsorción

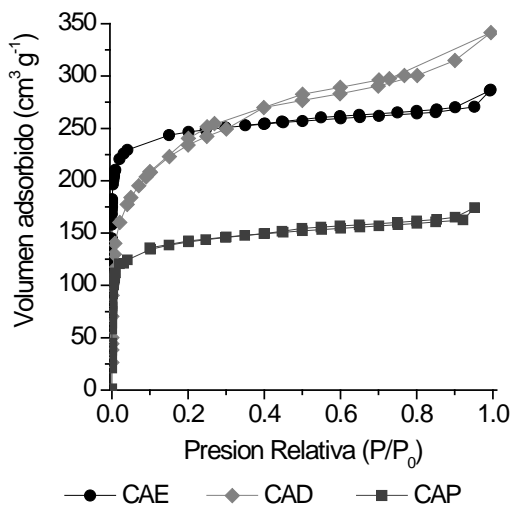
La capacidad de adsorción del carbón obtenido se evaluó utilizando como adsorbente fenol y clorofenol (cf) desde solución acuosa, ya que estos compuestos son moléculas aromáticas que se ha considerado contaminantes prioritarios (Qing-Song et al., 2010). Se emplearon soluciones de fenol a diferentes concentraciones, la concentración de Fenol en equilibrio en cada solución después de la adsorción fue determinada usando como referencia una curva de calibración de soluciones de fenol y 4-clorofenol conocidas, en un espectrofotómetro de UV-Vis GENESYS™ 10S (Thermo Scientific, Dinamarca) a una longitud de onda de 269 y 280 nm, respectivamente, determinadas experimentalmente a partir de un barrido espectral desde 200 hasta 500 nm, datos que fueron correlacionados con reportes de los autores Qing-Song et al., (2010).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Área superficial y porosidad

En la Figura 1 se muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno para los sólidos obtenidos. El área superficial de las muestras, fue calculada con el método B.E.T, el cual considera las fuerzas de atracción de van de Waals como responsables del proceso de adsorción, haciendo referencia al fenómeno de fisisorción (Martín, 1998; Lovera, 2003).

Figura 1. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K para los CAs



De acuerdo con las isotermas obtenidas por la fisisorción de N₂, se puede observar que se ajustan a la isoterma tipo Langmuir o tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), las isotermas son cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), donde se observa un mayor volumen adsorbido a presiones relativas bajas y posteriormente alcanza un *plateau* de saturación horizontal característica de sólidos microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones, una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante sobre un amplio rango de presiones, lo que produce el citado *plateau* (Martín, 1988; Lovera 2003). Asimismo, se observa que la muestra CAE presenta la adsorción máxima de nitrógeno alrededor de 250 cm³/g, mientras que la muestra CAP presenta un valor más bajo de adsorción máxima de este gas en 130 cm³/g, aspectos que se relacionaran con su capacidad de adsorción, área superficial aparente y volumen de microporos que se presentaran a continuación ya que de los resultados experimentales de las isotermas se obtienen los valores de área superficial y volumen de microporos.

El área superficial de las muestras obtenidas se calculó mediante la ecuación B.E.T., la cual se muestra en la ecuación 2: (Martín, 1988; Lovera, 2003).

$$\frac{(p/p^0)}{n(1-(p/p^0))} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (p/p^0) \quad (2)$$

En donde n_m es la capacidad de monocapa, p es la presión de equilibrio de cada punto experimental, p^0 la presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción y c es una constante que se relaciona con la entalpia de adsorción. La representación de $(p/p^0)/[n(1-(p/p^0))]$ en función de p/p^0 deberá ser una línea recta con una pendiente igual a $(C - 1/n_m)$, de donde se deduce el valor de n_m . Para carbones activados, el intervalo de linealidad de la representación de esta ecuación está limitado a presiones relativas en el intervalo de 0,05 – 0,15 (Rodríguez-Reinoso & Linares-Solano, 1989; Lovera, 2003).

Por otro lado, para calcular el volumen de microporo se utilizó la ecuación 3 conocida como Dubinin-Radushkevich [D.R], la cual se establece de la siguiente manera (Rodríguez-Reinoso & Linares-Solano, 1989; Lovera, 2003):

$$\text{Log } V = \text{Log } V_0 - D \text{Log}^2 (p/p_0) \quad (3)$$

Este es un modelo aplicado para sólidos microporosos, en el que se determina el volumen de microporos del sólido. En este modelo, V es el volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio, V_0 es el volumen de microporos y D es una constante que puede relacionarse con el tamaño medio de los poros; el rango de presión relativa no puede ir más allá de 0,3 (Rodríguez-Reinoso & Linares-Solano, 1989; Lovera, 2003).

En la tabla 1 se presenta el área superficial aparente calculada por el método B.E.T. y el volumen de microporo calculado por el método *Dubinin-Radushkevich*. Los resultados muestran que las muestras activadas químicamente con ácido sulfúrico a la misma concentración y dependiendo del precursor presentan cambios en las propiedades texturales de los materiales carbonosos. Para la muestra CAE el área superficial aparente es mayor con un valor de 418 m²/g, mientras que la menor área aparente determinada es para la muestra CAP con un valor de de 358 m²/g, y la muestra CAD tiene el valor intermedio para las tres muestras con un valor de 385 m²/g, las tres muestras presentan aéreas superficiales aparentes intermedias para sólidos porosos. Los resultados de volumen de microporo obtenidos por la ecuación *D.R.* muestran la misma tendencia para las muestras carbonosas ya que para la muestra CAE se obtuvo el mayor valor de volumen de microporos con una cantidad de 0,63 cm³/g, la cantidad intermedia la presenta nuevamente la muestra CAD con 0,46 cm³/g y para la muestra CAP se obtuvo el valor mínimo con una cantidad de 0,34 cm³/g. De igual manera, el volumen de mesoporos sigue la misma tendencia. De los tres sólidos se observa que el que presenta mayor área superficial es el activado con eucalipto, esto se puede explicar debido a que es el material lignocelulósico que presenta mayor contenido de carbono fijo y menor cantidad de compuestos volátiles según reportes de literatura, lo que va a favorecer una mejor matriz carbonosa, mientras los otros precursores tienen menor cantidad de carbono fijo, lo que significa una matriz más limitada (Ioannidou & Zabaniotou, 2007).

Tabla 1. Área superficial aparente y volumen de microporos de los carbonos activados

CA	S _{B.E.T} (m ² /g)	V _{microporo} D.R. (cm ³ /g)	V _{mesoporo} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)
CAE	418	0,63	0,024	0,654
CAD	385	0,46	0,018	0,478
CAP	358	0,34	0,012	0,352

B. Química superficial

Titulación Boehm y Punto de carga cero

Para la determinación de la química superficial del carbón activado obtenido, se realizaron las titulaciones ácido-base correspondientes y se correlacionaron con el pH del punto de carga cero, los resultados encontrados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Grupos superficiales ácidos y básicos totales de las muestras de carbón

CA	Basicidad Total (meq/g)	Acidez Total (meq/g)	pH _{PCC}
CAE	0,108	0,262	6,67
CAD	0,090	0,280	6,50
CAP	0,100	0,320	6,20

Los carbonos sumergidos en HCl, determinan la cantidad de sitios básicos totales, encontrando que la mayor concentración de estos la tiene el carbón CAE con 0,108 meq/g, y la muestra CAD, posee la menor concentración de sitios básicos con un valor de 0,090 meq/g, la muestra CAP presenta el valor intermedio de sitios básicos conteniendo 0,100 meq/g, aunque en general los valores son similares, debido a que se empleó la misma concentración y el mismo agente activante. Por otro lado, si las muestras se sumergen en NaOH, se determina la concentración de sitios ácidos totales, encontrando que el CAP contiene la mayor concentración de sitios ácidos totales 0,320 meq/g, mientras CAE tiene el menor valor con 0,262 meq/g, y la muestra con la cantidad de sitios ácidos intermedia es la CAD con un valor de 0,280 meq/g, en general los carbonos obtenidos presentan mayor contenido de grupos ácidos de ahí que presenten valores para el pH en el punto de carga cero con tendencia a la acidez, con valores de 6,20, 6,50 y 6,67 para las muestras CAP, CAD y CAE respectivamente. Para este estudio no se modificó el pH de la solución de los adsorbatos el cual estaba en un intervalo de 6,85 y 7,10, valores mayores al pH_{PCC}, por tanto la superficie estará cargada negativamente, así que reciben la denominación de carbonos L y tienen el pH_{PCC} < 7. Como se demostró experimentalmente, se observa que tanto los valores calculados con el método Boehm como los obtenidos en la determinación del pH_{PCC} muestran que las muestras tienen mayores grupos superficiales ácidos comportamiento que se esperaba ya que fueron activas con ácido sulfúrico (Olivares-Marín et al., 2012), lo que supone que los carbonos tendrán grupos oxigenados sobre su superficie,

los cuales según reportes de literatura están localizados en los bordes de las capas grafénicas, retirando la densidad electrónica de los electrones π , esto conduce a una interacción más débil entre los electrones π del anillo aromático del fenol y de las capas grafénicas, lo que podría causar un descenso en la capacidad de adsorción de los compuestos aromáticos, causando que el proceso de adsorción se efectuó principalmente por las propiedades texturales sobre las propiedades químicas de los sólidos (Leyva-Ramos & Geankoplis, 1994; Moreno-Castilla, 2004; Qing-Song et al., 2010)

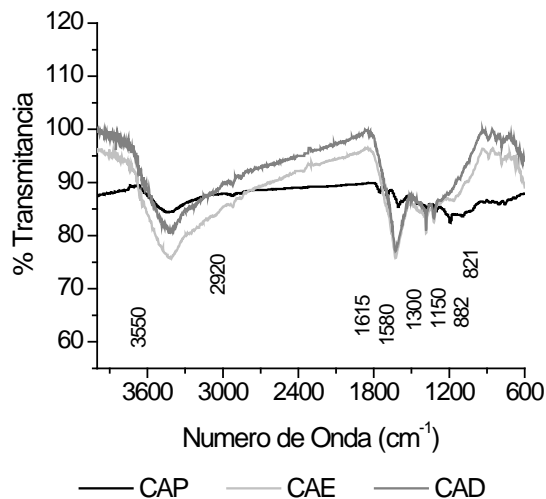
Espectroscopia de Infrarrojo

Los espectros de la Figura 2 corresponden a los materiales activados con H_2SO_4 , se pueden distinguir varias bandas de interés. Se evidencia una banda de diferente intensidad localizada entre 950 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , como se ha discutido en estudios similares, en esta región es difícil asignar con certeza las bandas ya que existe superposición del estiramiento C-O de diferentes grupos superficiales, en tal sentido, en esta zona se han hecho asignaciones a vibraciones C-O en ésteres ($1100\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$), ácidos carboxílicos y anhídridos cíclicos ($1180\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$), lactonas ($1160\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$), éteres ($942\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$) y grupos fenólicos ($1180\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$) (Olivares-Marín et al., 2012; Saka, 2012). Así mismo, hay un pico alrededor de 1580 cm^{-1} , el cual es característico de materiales carbonosos, este puede ser atribuido a la vibración C=C poliaromático en carbonos con hibridación sp^2 (esqueleto carbonoso), dicha vibración se incrementa por el oxígeno superficial adsorbido (Pakulaa et al., 2005; Saka, 2012). El pico ubicado entre 3100 y 3700 cm^{-1} es característico de la vibración del estiramiento -OH de grupos hidroxilos, carboxílicos y fenólicos. Un pico muy importante es ubicado hacia los 1695 cm^{-1} de estiramiento es característico de enlaces $\nu\text{ C=O}$, en estructuras de ácido carboxilo y quinonas -se resalta la intensidad en las muestras activadas por la alta concentración, aspecto relacionado con su contenido total de grupos superficiales oxigenados- (Olivares-Marín et al., 2012; Saka, 2012).

Por otro lado, se denota con claridad que la intensidad de las bandas incrementa con la concentración y por lo tanto aumentan los grupos en la superficie tal y como se evidencia en el análisis Boehm. Por último, se observa que a pesar de usar altas concentraciones de ácido sulfúrico en algunas muestras no se evidencian bandas mediadas hacia los 1100 y 620 cm^{-1} ya que estas son características de vibraciones de SO_4^{2-} con tetraedra configuración, es decir

no se aprecian restos significativos de especies sulfato del agente activante. Aunque la banda presentada cerca de los $1400 - 1300\text{ cm}^{-1}$, puede deberse a un estiramiento simétrico causada por el doble enlace S-H, causado por el agente activante que fue ácido sulfúrico (Olivares-Marín et al., 2012; Saka, 2012).

Figura 2. Espectros FT-IR de los carbonos obtenidos



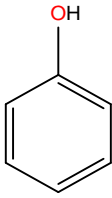
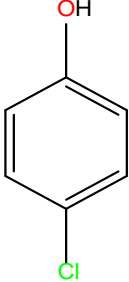
Los resultados muestran que no existen diferencias muy grandes entre las muestras de carbón obtenidas, ya que denotan bandas equivalentes (Olivares-Marín et al., 2012; Saka, 2012). La mayoría de bandas presenta especies oxigenadas que le dan carácter ácido a los CAs como ya se demostró en los métodos anteriores.

C. Contaminantes prioritarios: fenol y 4-clorofenol

El fenol y clorofenol son sustancias altamente tóxicas, en la Tabla 3 se evidencian sus principales propiedades fisicoquímicas. El fenol fue usado como desinfectante en el siglo pasado, pero en la actualidad su uso es prohibido (Qing-Song et al., 2010). Este, es un compuesto aromático derivado del benceno, es el hidrocarburo aromático más simple que se forma al agregar un grupo hidróxido a un carbono para reemplazar un hidrógeno (Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades [ATSDR], 1999). Por otro lado, Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas que se forman al agregar cloros (entre uno y cinco) al fenol, hay cinco tipos básicos de clorofenoles: mono[uno]clorofenoles; di[dos]clorofenoles; tri[tres]clorofenoles; tetra[cuatro]clorofenoles y penta[cinco]clorofenoles (ATSDR, 1999). En total, existen 19 clorofenoles diferentes. Los clorofenoles tienen un fuerte olor y sabor a medicina; su sabor se puede percibir

en el agua aún a pequeñas concentraciones de partes por mil millones (ppb, por sus siglas en inglés) a partes por millón (ppm), cantidades también muy pequeñas de clorofenoles pueden dar un sabor desagradable al pescado (ATSDR, 1999; Qing-Song et al., 2010; Tseng, Wu, Wu, & Juang, 2010; Anisuzzaman, Bono, Krishnaiah, & Tan, 2014; De Smedt, Spanoghe, & Biswas, 2015).

Tabla 3. Estructura y propiedades fisicoquímicas de fenol y 4-clorofenol

Compuesto fenólico	fenol	4-clorofenol
Estructura		
Peso molecular (g/mol)	94.1	128.6
Tamaño molecular (Å)	5.76 x 4.17	6.47 x 4.17
Solubilidad a 25 °C (g/L)	93	27
pK _a	9,89	9,37

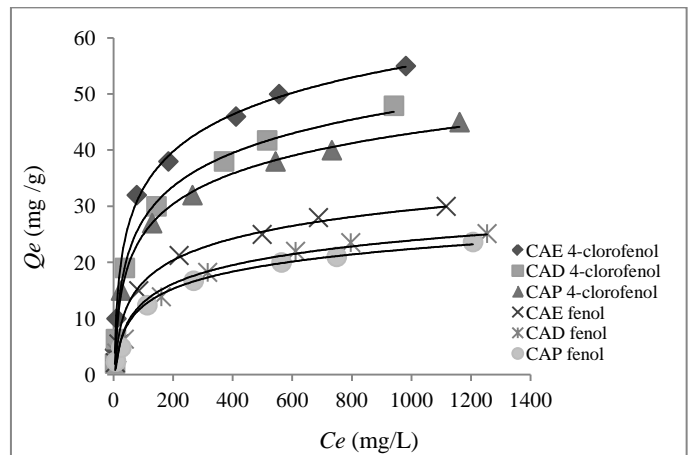
Los clorofenoles han sido utilizados; ya sea directamente como pesticidas o han sido convertidos en pesticidas. Asimismo, los clorofenoles, y especialmente el 4-clorofenol, han sido usados como antisépticos. Además de su producción comercial, se pueden formar cantidades pequeñas de clorofenoles, especialmente los mono- y los diclorofenoles, cuando se desinfecta con cloro el agua residual o el agua para beber y están presentes ciertos contaminantes en el agua que va a ser tratada. También se producen durante la cloración de la pulpa de madera, en los procesos para la elaboración del papel. Estos dos compuestos el fenol y clorofenol, han sido clasificados como contaminantes prioritarios con la Organización mundial de la salud y la EPA (De Smedt et al., 2015). Este concepto fue introducido por el “Clean Water Act”, de los Estados Unidos de América, en 1977 (Salas, Lobos, Leomax, & de Fernícola, 2001; Anisuzzaman et al., 2014). En este documento se consignó una lista de 129 sustancias químicas consideradas como contaminantes prioritarios en aguas. Esta lista se hizo basada en criterios tales como: conocimiento de la presencia de esas sustancias en efluentes de fuentes puntuales, en el medio ambiente acuático, en peces y en agua de abastecimiento, y por medio de la evaluación siguiente: carcinogenicidad,

mutagenicidad, teratogenicidad, bioacumulación y persistencia, por lo cual actualmente y bajo la inspección de diversas organizaciones, entre ellas la Organización de Naciones Unidas [ONU], es obligatorio removerlas de afluentes hídricos (Salas et al., 2001; Jinbei et al., 2015).

D. Isotermas de adsorción de fenol y 4-clorofenol

En la Figura 3 se muestran las isotermas de adsorción en solución acuosa, donde se evidencia las capacidades de adsorción de fenol y 4-clorofenol (Q_e) expresadas en mg de fenol retenido por gramo de carbón activado obtenido. En estas figuras se percibe las isotermas experimentales presentan tendencia ascendente, lo que significa que los sólidos están por alcanzar su límite máximo de adsorción y siguen un comportamiento tipo Freundlich. Adicionalmente, se evidencia que la muestra CAE presenta la mayor capacidad de adsorción de los dos contaminantes orgánicos ya que en estas isotermas experimentales presentan el máximo valor en la cantidad adsorbida Q_e (mg/g); aproximadamente 30 mg/g para fenol y 60 mg/g para clorofenol, mientras la muestra CAP presenta los menores valores.

Figura 3. Isoterma de adsorción de fenol y 4-clorofenol sobre los carbones activados obtenidos



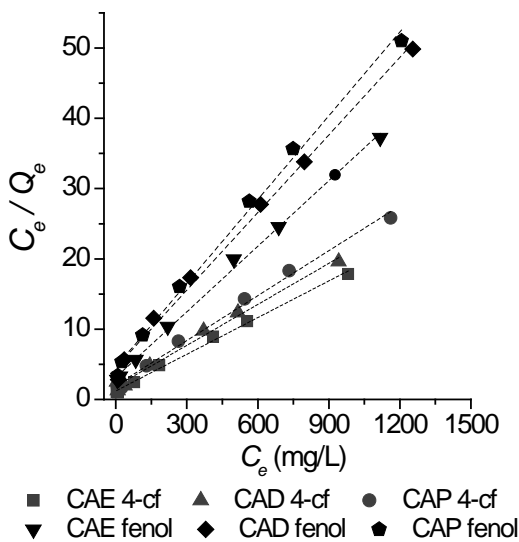
Los datos experimentales de las isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. Estos modelos se expresan de forma no lineal en las ecuaciones 4 y 5, respectivamente (Mourao, Carrott, & Ribeiro 2006; Aljeboree, Alshirifi & Alkaim, 2014):

$$Q_e = \frac{Q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

$$Q_e = k_f (C_e)^{1/n} \quad (5)$$

En la Figura 4 se observa el comportamiento del ajuste al modelo de Langmuir de las isothermas de adsorción experimentales de fenol y clorofenol (el ajuste al modelo Freundlich no se presenta en este documento).

Figura 4. Ajustes al modelo Langmuir de las isothermas experimentales de adsorción



Para el modelo de Langmuir C_e se refiere a la concentración de soluto en el equilibrio mg/L, Q_e es la masa de soluto adsorbido por unidad de masa del

adsorbente mg/g, $Q_{máx}$ es la máxima cantidad de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente por monocapa mg/g, k_L es la constante de la isoterma de adsorción de Langmuir relacionada con el calor de adsorción dada en L/mg (Okelo & Odebunmi, 2010; Qing-Song et al., 2010, Aljeboree et al., 2014). El modelo de Freundlich, ha demostrado que se puede aplicar a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas, en este modelo k_f es la constante de la isoterma Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción $mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$, y n es la intensidad de la adsorción (Mourao et al., 2006; Okelo & Odebunmi, 2010; Qing-Song et al., 2010; Aljeboree et al., 2014).

En la Tabla 5 se encuentran los parámetros resultantes de la linealización de los datos aplicando los modelos, cuando se aplica el modelo de Langmuir, se observa que el parámetro $Q_{máx}$ máximo es dado en la adsorción de 4-clorofenol desde el sólido CAE con un valor de 58,824 mg/g lo que confirma que esta muestra presentan mejor capacidad de adsorción debido a sus propiedades texturales, hecho opuesto refleja la muestra CAP con un valor de 47,619 mg/g, el cual es el valor más bajo de las tres muestras, y en término medio esta la muestra CAD con un orden de 52,632 mg/g. Para la adsorción de fenol se evidencia el mismo orden señalado, pero la capacidad de adsorción de los carbones disminuye en comparación con el clorofenol, alcanzando valores máximos de 32,258 para la muestra CAE.

Tabla 4. Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich en la adsorción de fenol sobre los carbones activados obtenidos

Adsorbato	CA	Langmuir			Freundlich		
		Q _{máx} (mg/g)	k _L (L/mg)	R ²	k _f (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1/n	R ²
4-clorofenol (4-cl)	CAE	58,824	0,014	0,995	3,133	0,449	0,938
	CAD	52,632	0,010	0,991	3,391	0,407	0,946
	CAP	47,619	0,011	0,993	2,633	0,428	0,969
fenol	CAE	32,258	0,010	0,997	1,191	0,494	0,946
	CAD	27,778	0,008	0,995	1,511	0,413	0,984
	CAP	25,641	0,008	0,995	1,069	0,462	0,964

Para el ajuste al modelo de Freundlich en este estudio, se observa que para la adsorción de 4-clorofenol el valor de k_f fue mayor para la muestra CAE con un valor de 3,133 $mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$, lo que supondría que esta muestra tienen mayor capacidad de adsorción como ya se evidenció anteriormente por el modelo Langmuir, mientras que el menor valor de k_f es para la muestra CAP con 2,633 $mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$.

Para la adsorción de fenol nuevamente se evidencia la misma tendencia. El valor de 1/n es una medida de la heterogeneidad de la superficie, un valor cercano a 0 indica una superficie heterogénea, cuando el valor de 1/n es menor que 1 se dice que el proceso de adsorción es favorable, para este caso en todas las muestras el proceso es favorable (Dabrowski et al., 2005; Okelo &

Odebunmi, 2010; Qing-Song et al., 2010; Aljeboree et al., 2014).

Según los resultados obtenidos se observa claramente que los datos obtenidos se ajustan mejor al modelo de Langmuir ya que su coeficiente de correlación están muy cercanos a la unidad, además tiene los menores porcentajes de desviación, lo cuales se encuentran entre 0.05 y 0.16, comparados con los del modelo Freundlich, que están entre 0,35 y 1,89, por lo que se asume que la adsorción ocurrirá en sitios específicos localizados en la superficie del carbón, además que únicamente una molécula del adsorbato se adsorbe o une sobre cada sitio y que no existirá integración entre las moléculas adsorbidas adyacentes (Moreno-Castilla, 2004; Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006; Okelo & Odebunmi, 2010).

Anteriormente se ha observado que se prefiere la adsorción del derivado fenólico 4-clorofenol sobre el fenol, lo que demuestra mayor capacidad de adsorción en los fenoles sustituidos respecto al fenol, y esto se produce por diversas causas, entre estas; la presencia de otros grupos químicos en el anillo aromático del fenol, ya que es conocido que el grupo cloro es desactivador del anillo aromático ya que le retira electrones debido a efectos inductivos y de resonancia, para el caso del cloro como es halógeno puede donar electrones al anillo por resonancia de forma débil, no obstante, también retira electrones del anillo por efecto inductivo de una forma más eficaz convirtiéndose en desactivante del anillo, por lo que puede reducir la densidad de electrones π disminuyendo la repulsión electrostática entre los anillos aromáticos, mejorando la interacción entre el derivado fenólico y las capas grafénicas del carbón activado (Qing-Song et al., 2010). Asimismo, los derivados fenólicos son más hidrofóbicos que el fenol como se puede evidenciar en la tabla 3, ya que el fenol es el más soluble, así el clorofenol tiene solubilidad limitada en el agua, por lo que prefiere la superficie del carbón donde pueden interactuar con grupos químicos superficiales. Por último, también se favoreció la adsorción de clorofenol, dado que el fenol tiene un tamaño molecular menor que los otros fenoles $5.76 \times 4.17 \text{ \AA}$ (Tabla 1) lo que implica que sólo una pequeña parte de los microporos se llena en la adsorción y el fenómeno de llenado de microporos es más evidente para los fenoles sustituidos (Franz, Araft-Hassan, & Pinto-Neville, 2000; Dabrowski et al., 2005; Qing-Song et al., 2010).

IV. CONCLUSIONES

En este estudio se evidenció que las semillas de eucalipto, el hueso de durazno y la semilla de pino son materiales lignocelulósicos adecuados para la obtención de carbones activados mediante una metodología relativamente económica y sin amplios gastos energéticos, con adecuadas áreas superficiales y superficies químicas para la adsorción de contaminantes fenólicos prioritarios desde solución acuosa.

Los carbones activados obtenidos mediante activación química presentaron áreas superficiales aparentes del orden de 418, 385 y 358 para las muestras CAE, CAD y CAP respectivamente, con valores de microporo de 0,63, 0,46 y 0,34 en el mismo orden, valores reflejados en la buena capacidad de adsorción de fenol y clorofenol, donde se alcanzaron valores de remoción de hasta 32,258 y 58,824 mg/g en el mismo orden señalado para las moléculas orgánicas.

Según el método de valoración selectiva se encontró que los carbones activados contienen alta concentración de grupos ácidos, comportamiento que se relaciona con los datos obtenidos para el pH_{PCC} , además se confirmó esta conducta mediante espectroscopia infrarroja con la presencia de grupos complejos oxigenados de carácter ácido, esto se debe al agente impregnante utilizado durante la activación de las muestras.

V. REFERENCIAS

- Agencia para sustancias toxicas y el registro de enfermedades [ATSDR]. (1999). *Resumen de salud pública: clorofenoles*. Recuperado de: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs107.pdf
- Ahmaruzzaman, M. & Sharma, D. (2005). Adsorption of phenols from wastewater. *Colloid and Interface Science*, 287, 14-24.
- Aljeboree, A., Alshirifi, A. & Alkaim, A. (2014). Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 30, doi:10.1016/j.arabjc.2014.01.020
- Anisuzzaman, S. M., Bono, A., Krishnaiah, D. & Tan, Y. (2014). A study on dynamic simulation of phenol adsorption in activated carbon packed bed column. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 28(1), 47-55.
- Babic, B.M., Milonjic, S.K., Polovina, M.J., Kaludierovic, B.V. (1999). Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon. *Carbon*, 37(3), 477-481
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145-149.

- Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. (1938). B.E.T. Equation. *Journal American Society*, 60, 809-815
- Cuerda-Correa, E.M., Díaz-Díez, M.A., Macías-García, A. & Ganán-Gómez, J. (2006). Preparation of activated carbons previously treated with sulfuric acid. A study of their adsorption capacity in solution. *Applied Surface Science*, 252, 6042–6045.
- Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z. & Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58, 1049-1070.
- De Smedt, C., Spanoghe, P., Biswas, S., Leus, K. & Van Der Voort P. (2015). Comparison of different solid adsorbents for the removal of mobile pesticides from aqueous solutions. *Adsorption*, 21(3), 243-254.
- Franz, M., Araft-Hassan, A. & Pinto-Neville, G. (2000). Effect of Chemical Surface Heterogeneity on the Adsorption, Mechanism of Dissolved Aromatics on Activated Carbon. *Carbon*, 38(13), 1807-1819.
- Hamdaoui, O. & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 381–394.
- Ioannidou, O. & Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966-2005 (2007).
- Jinbei, Y., Meiqiong, Y. & Wentao C. (2015). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 414-422.
- Kosmulski M. pH dependent surface charging and point of zero change. (2004). *Journal Colloid Interface Sci.*, 275, 214-224
- Leyva-Ramos R. & Geankoplis C. J. Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion. *Can J Chem Eng.* 72, 262-271 (1994).
- Lovera, R. (2003). Caracterización Textural de Adsorbentes, *Revista Chilena de ingeniería*, 6, 24-28.
- Marsh, H. & Rodriguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. Kidlington, UK: Elsevier.
- Martín-Martínez, M. J. (1988). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante, España: Universidad de Alicante.
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon material. *Carbon*, 42(1), 83-94.
- Mourao, P.A.M., Carrott, P.J.M., & Ribeiro, M.M.L. (2006). Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon*, 44(12), 2422-2429.
- Okelo, F.O. & Odeunmi, E. O. (2010). Freundlich and Langmuir isotherms parameters for adsorption of methylene blue by activated carbon derived from agrowastes. *Advances in natural and applied Sciences*, 4(3), 281-288.
- Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A. & Gómez-Serrano V. (2012). Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 131–137.
- Pakułaa, M., Swiatkowski, A., Walczyk, M. & Biniak, S. (2005). Voltammetric and FT-IR studies of modified activated carbon systems with phenol, 4-chlorophenol or 1, 4-benzoquinone adsorbed from aqueous electrolyte solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 260 145–155.
- Qing-Song, L., Tong, Z., Peng, W., Ji-Ping, J., Nan, L. (2010). Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157, 348–356.
- Rodríguez-Reinoso, F. & Linares-Solano, A. (1989). Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. *Chemistry and Physics of carbon*, 21, 140-146.
- Saka, C. (2012). BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24.
- Salas, H., Lobos, J., Leomax, J., de Fernícola, N. (2001). *Manual de evaluación y manejo de sustancias tóxicas en aguas superficiales* [OPS/CEPIS/PUB/01.65]. Recuperado de: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaca/e/fulltext/seccion1/seccion1.pdf>
- Tseng, R. L., Wu, K.T., Wu, F.C. & Juang, R.S. (2010). Kinetic studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol and 2, 4 dichlorophenol from water using activated carbons. *Journal of Environmental Management*, 9, 2208-2214.

CURRÍCULO

Nelson Giovanni Rincón Silva. Máster en Ciencias-Química; Ingeniero Ambiental; Químico. Profesor de cátedra de la Universidad de los Andes (Bogotá, Colombia).