

ADSORCIÓN DE RESORCINOL DESDE SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE CARBÓN ACTIVADO

Diego A. Blanco¹, Liliana Giraldo¹ & Juan C. Moreno²

1. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá

2. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Bogotá
dablancom@unal.edu.co

Recibido para evaluación: 11 de Septiembre de 2007

Aceptación: 6 de Noviembre de 2007

Entrega de versión final: 28 de Noviembre de 2007

Resumen

Se analiza el comportamiento de adsorción de resorcinol, un fenol monohidroxilado débilmente ácido a 298 K sobre carbón activado, estudiando la influencia del pH de la solución en el proceso de adsorción y la influencia de la reducción de la superficie del carbón. Para ello se utiliza un carbón activado de origen lignocelulósico y un material que resulta de la reducción del mismo. La interacción sólido-solución se caracteriza por el análisis de sus isothermas de adsorción a 298 K a valores de pH de 7,00, 9,00 y 11,00 por un tiempo de 48 h. La capacidad de adsorción de los carbones aumenta al disminuir el pH de la solución y la cantidad retenida aumenta en el carbón reducido al pH de máxima adsorción.

Palabras Clave: Carbón activado, adsorción, resorcinol, reducción.

Abstract

In this paper, the adsorption behavior of Resorcinol a monohydroxilated phenol, poorly acid to 298 K, over activated carbon is analyzed by studying the solution's pH influence and the surface reduction in the adsorption process. To do this, an activated carbon of lignocelulosic origin and a reduced activated carbon was used. The interaction solid-solution is characterized by the analyses of adsorption in the isotherms to 298 K and pH values of 7,00, 9,00 and 11,00 for a period of 48 hours. The capacity adsorption of activated carbons increases when the solution's pH decreases and the retained amount increases in the reduced coal to the pH of maximum adsorption.

Keywords: Activated carbon, adsorption, resorcinol, reduction.

1. INTRODUCCIÓN

El uso del carbón activado como adsorbente de contaminantes inorgánicos y orgánicos presentes en el agua se debe tanto a sus propiedades texturales como a las propiedades químicas de la superficie [1].

La capacidad de adsorción de un carbón activado en solución depende de diferentes factores, entre ellos, se tiene la textura de los poros, la química superficial y el contenido de materia mineral del carbón; las características del adsorbato: el peso molecular, la polaridad, el pKa, el tamaño molecular y los grupos funcionales. Otro factor importante, es la condición de las soluciones tales como el pH, la concentración del adsorbato y la presencia de otros posibles adsorbatos, además de la fuerza iónica [2,3].

La adsorción de compuestos fenólicos, y en especial de fenol, se estudia ampliamente ya que es una molécula aromática modelo, y es considerado un contaminante prioritario [4].

De esta manera, el trabajo está dirigido a identificar el efecto de algunas variables involucradas en el proceso de adsorción de fenoles monosustituídos, con grupos hidroxilo, en solución acuosa sobre carbón activado, entre ellos el efecto del pH y la influencia de la reducción de la superficie del carbón activado sobre la capacidad de adsorción [2,5].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se emplea un carbón activado granular Carbochem, CAG, cuyo precursor es cáscara de coco. El carbón se caracteriza físicamente por medio de un equipo de fisisorción marca Autosorb 3B Quantachrome Co, y además, se le determinaron los sitios ácidos y básicos por el método de titulación ácido-base de Boehm [6], la determinación del punto de carga cero por el método de titulación de masas [7]. Posteriormente el carbón activado se reduce, CAR, por tratamiento térmico con hidrógeno a una temperatura de 900 °C y flujo de hidrógeno de 226 mL*min⁻¹. Después del proceso la muestra se almacena en desecador.

La concentración del resorcinol en solución acuosa se determina por un método espectrofotométrico UV-Visible. La longitud de onda de máxima absorbancia se determina a valores de pH de 7,00, 9,00 y 11,00.

Los datos de las isotermas de adsorción se obtuvieron al poner en contacto 0.5 g del carbón activado original y reducido con un volumen de 50 mL de soluciones de resorcinol de concentraciones iniciales conocidas en un rango de 20 a 1000 mg*L⁻¹, con ajuste de pH a 298 K por 48 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En las Tablas 1 y 2 se presentan algunas de las características del carbón activado que se emplea [8].

Tabla 1. Características texturales de los carbones activados.

MUESTRA	S _{BET} (m ² *g ⁻¹)	V (cm ³ *g ⁻¹)	S _{EXT} (m ² *g ⁻¹)
CAG	1330	0,59	71

Tabla 2. Química superficial CAG. Grupos en meq*g⁻¹

pzc	GRUPOS FUNCIONALES		
	Carboxilos	Lactonas	Fenoles
9,82	0,0356	0,251	9,4x10 ⁻³
	ACIDEZ	BASICIDAD	
	0,296	0,597	

Características de adsorción y datos de calibración: los compuestos fenólicos cuando se encuentran en solución ácida o neutra, en su mayoría son moléculas protonadas, mientras que en solución básica el compuesto se halla casi completamente dissociado en su forma aniónica; la conversión de una especie a otra proporciona un par adicional de electrones que se encuentran disponibles al sistema conjugado del anillo aromático, que dependen del valor del pKa del compuesto, de tal forma que tanto la intensidad de la banda de absorción así como la longitud de onda se incrementan tal como se aprecia en la Figura 1, así, el resorcinol con un pKa1 9,44 y pKa2 12,32 presenta una banda en 272 nm a pH 7,00, la cual se desplaza e intensifica a 275 y 281 nm, a un valor de pH de 9,00 y 11,00 respectivamente, a pH 11,00 se espera la presencia de las formas aniónicas del resorcinol en la forma resorcinolato monobásico y dibásico, como se puede observar en el diagrama de distribución de especies para el resorcinol Figura 2.

Teniendo los resultados de las Figuras 1 y 2, se escoge

la longitud de onda de 269 nm para determinar las curvas de calibración.

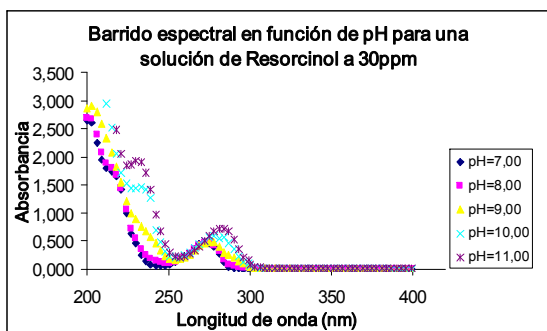


Figura 1. Curva espectral

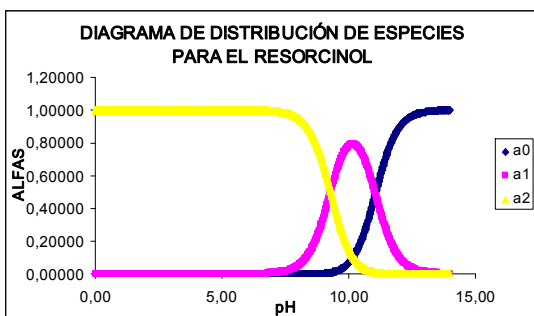


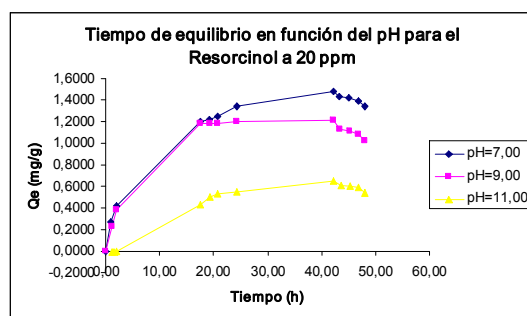
Figura 2. Diagrama de especiación del resorcinol

En la Figura 3, se representa la cantidad retenida de resorcinol en función del tiempo a pH de 7,00, 9,00 y 11,00 para dos concentraciones iniciales de 20 y 500 mg*L-1, en ellas se aprecia que la muestra CAG mantiene la cantidad retenida constante desde las 45 h, es así, que el tiempo de equilibrio se estableció a las 48 h, tiempo que ya ha sido reportado para este adsorbato [1,5]. Además se observa que la cantidad adsorbida disminuye a medida que aumenta el pH.

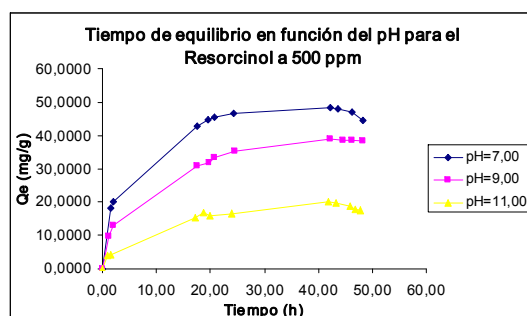
Cabe anotar que el resorcinol en condiciones fuertemente básicas sufre procesos de oxidación y que al poner en contacto la solución de resorcinol con el carbón activado este se oxida rápidamente debido al efecto de los grupos superficiales de oxígeno presentes en el carbón activado a pH 9,00 y 11,00 principalmente.

El comportamiento del resorcinol en el proceso de adsorción sobre la muestra CAG bajo la influencia de la variación del pH de la solución se observa en las respectivas isothermas, Figura 4, en donde se contemplan

valores de pH de 7,00 para el CAG y CAR, 9,00 y 11,00 para el CAG, con el propósito de evaluar el sistema sobre y por debajo del valor de las pKa del resorcinol.



a.



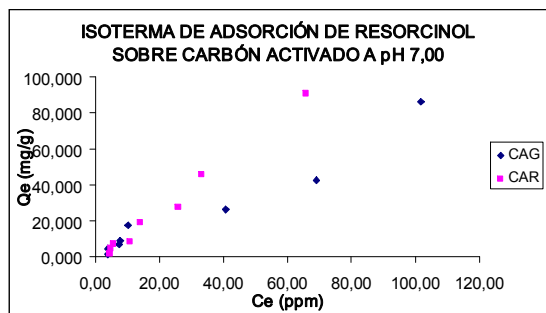
b.

Figura 3. Tiempo de equilibrio en función del pH para: a. solución de resorcinol a 20 mg/L y b. solución de resorcinol a 500 mg/L

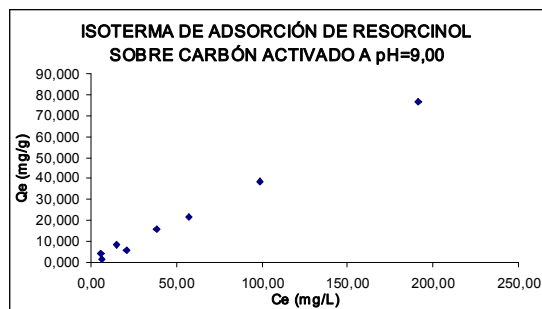
La muestra CAG presenta como tendencia general isothermas tipo F, Figura 4 a, b y c, que se relacionan con superficies heterogéneas, en ellas se observa claramente como el pH modifica la cantidad de soluto adsorbido; el resorcinol con un pK_{a1} de 9,44 predomina en su forma molecular cuando el pH de la solución se encuentra en valores de 7,00 e inferiores (Figura 2) y como la superficie del sólido está cargada positivamente ($pH < pH_{pzc}$) tendrán lugar solamente interacciones de tipo dispersivo. Es probable que a éste pH neutro surja competencia por los sitios de adsorción entre moléculas de agua y resorcinol, lo cual daría explicación a una menor cantidad de soluto retenido. A un pH de 9,00 el soluto se encuentra en mayor proporción en la forma molecular, pero en este caso hay presencia del ion resorcinolato monobásico y debido a que la superficie del carbón se encuentra cargada positivamente ($pH < pH_{pzc}$) van a intervenir interacciones de tipo dispersivo e interacciones electrostáticas atractivas, que modificarían la cantidad de soluto retenido, por otro lado, a pH de 11,00 se encuentran en solución los iones

resorcinolato monobásico y dibásico (Figura 2), es de resaltar que este pH presenta las condiciones menos adecuadas para la adsorción, probablemente porque la superficie del carbón se encuentra cargada negativamente ($pH > pH_{pzc}$) y van a intervenir interacciones electrostáticas repulsivas.

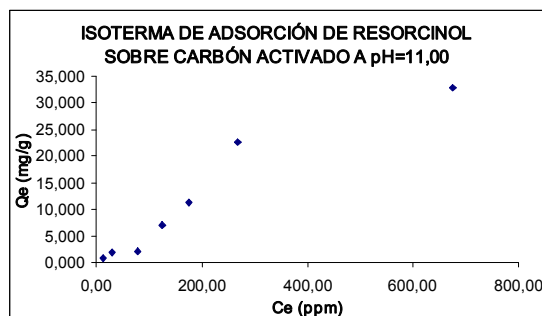
Con el propósito de evaluar la influencia de las características químicas del carbón activado en la adsorción de resorcinol, se presenta la isoterma (al respectivo pH de máxima adsorción) de la muestra CAR, Figura 4 a, en la que se aprecia que la modificación por reducción incrementa la capacidad de adsorción.



a.



b.



c.

Figura 4. Efecto del pH en la isoterma de adsorción de resorcinol sobre CAG a. pH= 7,00 CAG y CAR, b. pH=9,00 y c. pH= 11,00

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción se ajustan al modelo de Freundlich que se expresan como:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

donde, C_e , es la concentración en el equilibrio, Q_e , es la cantidad adsorbida por gramo de sólido, K_f y n son parámetros de Freundlich. El porcentaje de desviación se define como:

$$\% Desv = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{exp}} \right| \times 100\%$$

donde N , es el número de datos experimentales.

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Freundlich. Al analizar el valor de K_f , que se relaciona con la capacidad de adsorción, se observa que su valor es mayor para la solución a pH 7,00 para el CAG, y disminuye en el siguiente orden: $pH\ 7,00 > pH\ 9,00 > pH\ 11,00$, mientras que para el CAR el valor es menor que para el CAG a pH 7,00, no obstante, nótese que la adsorción es mayor observando la isoterma de adsorción. El valor de $1/n$ es una medida de la heterogeneidad de la superficie, este valor oscila entre 0 y 1. Un valor cercano a 0 indica una superficie heterogénea [9]. Cuando el valor de $1/n$ es menor que 1 se dice que el proceso de adsorción es favorable, nuevamente se encuentra que para el caso de la solución a pH 7,00 la adsorción es más favorable que para las soluciones a los otros pHs, para el CAG, mientras que para el CAR se observa que el valor es mayor que 1, quizás eso se deba a que el tratamiento reductivo permite obtener una superficie más homogénea.

Tabla 3. Valores de las constantes de la isoterma de Freundlich.

Muestra	pH	K_f	$1/n$	R^2	%Desv
CAG	7,00	1,620	0,8141	0,938	2,88
CAG	9,00	0,739	0,8525	0,942	2,97
CAG	11,00	0,042	1,0503	0,885	7,69
CAR	7,00	0,805	1,1223	0,969	1,59

4. CONCLUSIONES

La capacidad de adsorción de resorcinol depende del pH de la solución, la isoterma de adsorción disminuye cuando el pH se aumenta de 7,00 a 11,00 y la máxima adsorción se obtiene a pH 7,00 en el CAG.

La reducción del carbón activado con hidrógeno aumenta la concentración de los sitios básicos y aumenta la capacidad de adsorción del carbón.

Con la aplicación del modelo de Freundlich, se observa que el valor de la constante K_f es un indicativo de la capacidad de adsorción de las muestras carbonosas; los valores de K_f disminuyen con el aumento del pH en el CAG, hecho que refleja la importancia de la variación del pH de la solución en la capacidad de adsorción del sólido.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Departamentos de Química de la Universidad Nacional de Colombia y de la Universidad de los Andes y al Convenio Marco establecido entre estas dos instituciones.

REFERENCIAS

- [1] Mohamed, F.Sh.; Khater, W.A. y Mostafa, M.R. 2006. Characterization of phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid. *J Chemical Engineering*. 116. pp 47-52.
- [2] Villacañas, F.; Pereira, M.; Órfao, J. y Figueiredo, J. 2006. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal Colloid and Interface Science*. 293. pp 128-136.
- [3] Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; López-Ramón, M. y Carrasco-Marín, F. 1995. Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon*. 33 (6). pp. 845-851.
- [4] Dabrowski, A.; Podkoscielny, P.; Hubicki, Z. y Barczak, M. 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review. *Chemosphere*. 58. pp 1049-1070
- [5] Kumar, A.; Kumar, S. y Kumar, S. 2003. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: equilibrium and kinetics. *Carbon*. 41. pp 3015-3025.
- [6] Boehm H.P. 1994. Some aspects of the surface

chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 32 (5). pp 759-769.

- [7] Franz, M.; Araft-Hassan, A. y Pinto-Neville, G. 2000. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon*. 38. pp 1807-1819.
- [8] Navarrete, L. 2006. Trabajo de grado Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química.
- [9] Ahmaruzzaman, M. y Sharma, D.K. 2005. Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*. 287. pp 14-24.

