

DETERMINACIÓN DE LA ENTALPIA DE INMERSIÓN DE CARBÓN ACTIVADO EN SOLUCIONES ACUOSAS DE FENOL Y SU RELACIÓN CON LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

DETERMINATION OF THE IMMERSION ENTHALPY OF ACTIVATED CARBON IN AQUEOUS SOLUTIONS OF PHENOL AND ITS RELATION WITH THE ADSORPTION CAPACITY

Liliana Giraldo G.^{}, Juan Carlos Moreno P.^{**}*

Recibido: 02/06/03 – Aceptado: 30/06/03

RESUMEN

Se determinan las entalpías de inmersión a 298 K de un carbón activado comercial microporoso en soluciones acuosas de fenol en un rango de concentración de 10 a 100 mg L⁻¹, sin control de pH; se obtienen valores entre 15 y 36 J.g⁻¹.

Se determina la cantidad de fenol adsorbido en el carbón activado en el mismo rango de concentraciones y se calcula la cantidad adsorbida en la monocapa de 164 mg.g⁻¹.

Se establece la relación entre el calor de inmersión y la cantidad de fenol adsorbido y se aprecia un mayor cambio para el calor de inmersión en la región

intermedia del rango de concentración estudiado.

Palabras clave: calor de inmersión de carbón activado, adsorción de fenol.

ABSTRACT

The immersion enthalpy for commercial microporous activated carbon is determined at 298 K in aqueous solutions of phenol in a concentration range from 10 to 100 mg.L⁻¹, without pH control; values are obtained between 15 and 36 J.g⁻¹.

The quantity of phenol adsorbed is determined in the activated carbon in the same range of concentrations and the

^{*} Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Correo electrónico: lgiraldogu@unal.edu.co.

^{**} Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Bogotá. Correo electrónico: jumoreno@uniandes.edu.co

quantity adsorbed in the monolayer is calculated of 164 mg.g-1.

The relationship is established down between the immersion heat and the quantity of phenol adsorbed and a bigger change is detected for the immersion heat in the intermediate region of the studied concentration range.

Key words: Immersion heat of activated carbon, adsorption of phenol.

INTRODUCCIÓN

Las fuerzas que intervienen en la adsorción pueden ser: no específicas, del tipo de Van der Waals, o específicas y mucho más fuertes como las que forman enlaces químicos y que son responsables de la quimisorción (1). En la superficie libre de un sólido, gracias a la existencia de un campo de fuerzas, se produce un aumento en la concentración de las moléculas del adsorbato y, cuando ocurre la adsorción, éstas se inmovilizan si la adsorción es localizada; este proceso es espontáneo, de tal forma que la energía libre de Gibbs, ΔG , disminuye y, como las moléculas pasan a un estado adsorbido, la entropía del sistema adsorbato-adsorbente también disminuye. Al combinar estos dos hechos y utilizar la expresión de la variación de entalpía, ΔH , se tiene:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0 \quad (1)$$

que muestra que el proceso de adsorción es exotérmico, puesto que $\Delta H < 0$ (2).

La adsorción física es aquélla donde, durante su transcurso, no se produce una reacción entre el adsorbato y la superficie del sólido, sino que se da lugar al en-

lace de estos por fuerzas de dispersión, polarización e interacciones dipolares y cuadrupolares, todas balanceadas por fuerzas de dispersión. La adsorción física no afecta sensiblemente la estructura de la superficie sólida, por lo que se puede considerar al sólido como un sustrato que aporta el campo de fuerzas y una superficie donde se colocan las moléculas formando una fase adsorbida con características independientes del adsorbato y del adsorbente. Esta fase adsorbida físicamente, puede estar constituida por una sola capa de moléculas adsorbidas sobre la superficie (adsorción de monocapa), o puede ocurrir una condensación incipiente formando varias capas de moléculas adsorbidas sobre la superficie (adsorción en multicapa) (3,4).

La magnitud de los calores que caracterizan la adsorción física son del orden de 20 kJ mol⁻¹, y éstos se pueden obtener de experimentos calorimétricos que permiten obtener los calores diferenciales de adsorción (5).

Adsorción de compuestos orgánicos, sobre carbón activado, provenientes de soluciones acuosas

La eliminación de compuestos orgánicos en aguas se puede realizar mediante procesos fisicoquímicos, químicos, físicos y biológicos. De todos estos procesos, el más utilizado es el fisicoquímico de adsorción, y uno de los adsorbentes utilizados es el carbón activado, cuya demanda se ha incrementado en los últimos 20 años, de tal forma que en Estados Unidos la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) ha tomado acciones para incentivar el uso del

carbón activado granular como una tecnología para el tratamiento de agua potable (6,7).

Los sólidos adsorbentes que se usan en la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas pueden ser en polvo o granulares. Este último, por sus características mecánicas -que permiten su continua utilización-, es el que se considera como el mejor adsorbente para la eliminación de compuestos tales como los subproductos derivados de la desinfección que incluye los trihalometanos y otros compuestos clorados, compuestos aromáticos y poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes y materia orgánica natural que es la causante del color, olor y sabor de muchas de las aguas naturales (6).

La capacidad de adsorción es la propiedad más importante de los adsorbentes; el valor de este parámetro determina la cantidad de solución que se puede tratar por unidad de masa o de volumen. La capacidad de adsorción está relacionada con el área superficial, la porosidad y la química superficial.

La química superficial de estos sólidos es con frecuencia un factor importante que controla la adsorción de determinados compuestos orgánicos en aguas, y depende del contenido de heteroátomos de la superficie, fundamentalmente del contenido de oxígeno, el cual controla el carácter anfótero de estos materiales, que proviene de la existencia de sitios superficiales de tipo ácido y básico que están separados y, por tanto, no son coincidentes.

Cuando un sólido como los carbones activados se sumerge en una solución

acuosa, se genera una carga eléctrica sobre la superficie mediante la disociación de grupos funcionales superficiales, o bien mediante la adsorción de iones de la solución. La carga superficial depende del pH de la solución y de las características del carbón (8,9).

METODOLOGÍA

El carbón activado utilizado en este trabajo es un material comercial -CarbochemTM-PS30- que, de acuerdo con su ficha técnica, tiene las características que se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Características generales del carbón activado (CarbochemTM-PS30)

Característica	Información
Precursor	Cáscara de coco
Presentación	Granular
Macroporosidad	Baja
Microporosidad	Alta
Densidad aparente	0,5 g mL ⁻¹
Contenido de cenizas	5%
Número de yodo	1120

El valor del área superficial, BET, para este carbón activado, determinado mediante la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K, es de 1080 m²g⁻¹.

Determinación de curvas de adsorción de fenol en función del tiempo

Para establecer las curvas de cantidad adsorbida del fenol en función del tiempo, se pesan alrededor de 0,5 g de carbón activado en una balanza analítica con

precisión de 0,001 g, y se llevan a un frasco de vidrio oscuro con tapa, se le añaden 250 mL de la solución de fenol de la concentración más alta usada en este trabajo, 100 mg.L⁻¹; durante la determinación, el sistema se agita mecánicamente y se mantiene la temperatura en 298 ± 0,1 K. Se extraen periódicamente alícuotas del sobrenadante de la disolución, y se determina la concentración residual de fenol en un equipo espectrofotométrico uv-vis Milton Roy Co. Spectronic Genesys SN, a una longitud de onda de 210 nm. Una vez se establece el tiempo de equilibrio, se determina la isoterma de adsorción.

Determinación de la isoterma de adsorción

Para determinar la curva de adsorción se colocan 0,5 g de carbón activado, -Carbochem PS-30- en frascos de vidrio y 250 mL de las respectivas soluciones acuosas de fenol (10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg.L⁻¹), sin ajustar el pH de las soluciones. Las muestras se agitan mecánicamente y se mantienen a una temperatura de 298 ± 0,1 K, por un periodo de aproximadamente 15 horas. La concentración residual de fenol en las soluciones después de la adsorción se determina con un equipo espectrofotométrico uv-vis Milton Roy Co. Spectronic Genesys SN.

Determinación del calor de inmersión

Para determinar los calores de inmersión se usa un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable (10). Se colocan en la celda 30 mL de la solución de fenol, que se han mantenido en un termostato a

298 K; se pesa una muestra de carbón activado del orden de 0,500 g y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampolla de vidrio, se ensambla el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanza una temperatura de 298 K, se inicia el registro de potencial de salida por un periodo aproximado de 15 minutos, tomando lecturas de potencial cada 20 segundos; se procede a realizar el rompimiento de la ampolla de vidrio, se registra el efecto térmico generado y se continúa con las lecturas de potencial por cerca de 15 minutos más, por último se calibra eléctricamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objeto de encontrar el tiempo necesario para que el sistema carbón activado-solución de fenol se encuentre en equilibrio, se determina la concentración de fenol en la solución en función del tiempo. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos, en ésta se presenta la cantidad de fenol adsorbido, X, en mg.g⁻¹ y el tiempo transcurrido en minutos.

Los resultados de la Figura 1 muestran que inicialmente la adsorción de fenol por el carbón activado depende del tiempo de contacto hasta que transcurren aproximadamente 120 minutos, después se aprecia una disminución de la adsorción y, finalmente, para tiempos de 10 horas la concentración de la solución se mantiene constante. Este resultado indica el tiempo que deben permanecer en contacto las soluciones de fenol con el carbón activado para que se alcance el equilibrio a la temperatura establecida de 298 K, este tiempo es menor que algunos

Tabla 2. Determinación del tiempo de equilibrio para el sistema carbón activado-solución de fenol. Solución de fenol de 100 mg.L⁻¹. Temperatura 298 K

X Cantidad adsorbida de fenol (mg.g ⁻¹)	Tiempo (minutos)
0	0
26	20
48	40
72	60
96	90
118	120
124	150
132	180
138	240
146	300
152	360
157	420
157	480
160	540
160	600

encontrados en la literatura (5,11) en los que se recomiendan tiempos de 24 horas para alcanzar el equilibrio, pero éste depende de las características del sistema adsorbente-adsorbato. Una vez establecido el tiempo de equilibrio para este trabajo –que debe ser por lo menos de 10 horas–, se llevan a cabo las determinaciones con cada una de las soluciones para realizar la curva de adsorción eligiendo un tiempo de contacto de 15 horas.

En la Tabla 3 se muestran los resultados de adsorción de fenol y de calor de inmersión obtenidos en este trabajo; en ésta se presenta la concentración de equilibrio, C_e , en mg.L⁻¹; la cantidad de fenol adsorbida en el carbón activado, X , en mg.g⁻¹; la concentración de la solución de fenol en la que se determina el calor de inmersión, C_i , en mg.L⁻¹, y el calor de inmersión, ΔH_i , en J.g⁻¹.

En la Figura 2 se muestra la cantidad de fenol adsorbido por gramo de carbón activado en función de la concentración de equilibrio de la solución; como se puede apreciar, a concentraciones bajas ocurre una adsorción elevada y a concen-

Figura 1. Determinación del tiempo de equilibrio sistema carbono activado-solución de fenol a 298 K

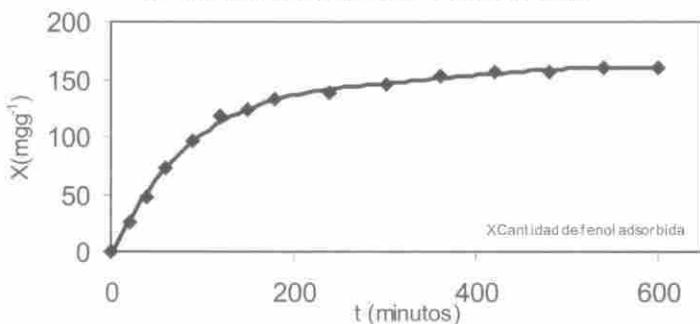
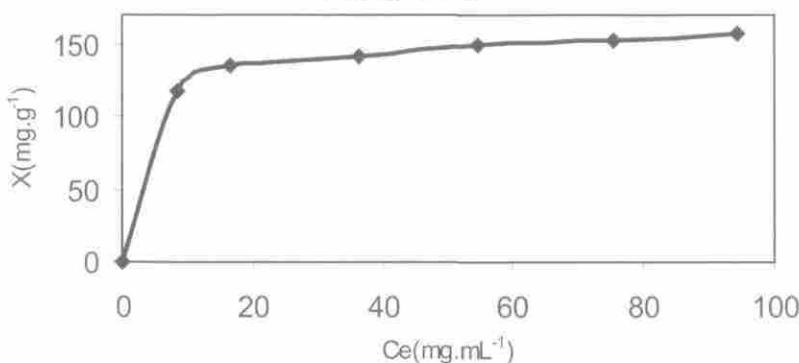


Figura 2. Curva de adsorción carbón activado-solución de fenol a 298 K



tracciones mayores ésta disminuye y alcanza valores similares. De acuerdo con la clasificación de las isotermas de adsorción más aceptada en la actualidad (12), esta curva corresponde a la isoterma del tipo I, que se presenta cuando se produce

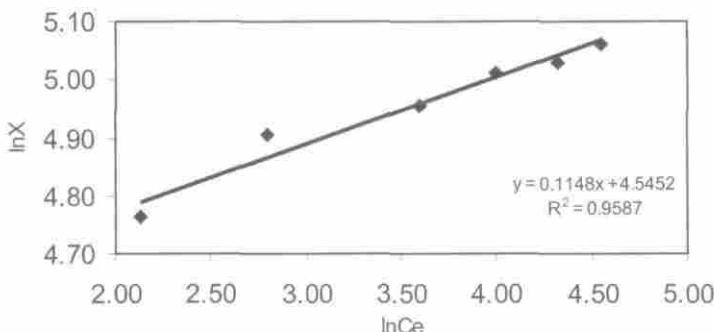
la adsorción sobre un material microporoso, como el carbón activado.

Con los resultados obtenidos para la concentración de equilibrio y la cantidad de fenol adsorbido, se construyen las Figuras 3 y 4 que corresponden a los

Tabla 3. Determinación de la cantidad de fenol adsorbido y del calor de inmersión sobre carbón activado. Temperatura 298 K

Ce Concentración de fenol en el equilibrio mg·L⁻¹	X Cantidad de fenol adsorbida por el carbón activado mg·g⁻¹	Ci Concentración de fenol en la que se determina el calor de inmersión mg·L⁻¹	- ΔHi Calor de inmersión J·g⁻¹
8,44	117	10	15,25
16,4	135	20	16,80
36,4	142	40	23,68
54,6	150	60	31,90
75,4	153	80	34,36
94,2	158	100	35,71

Figura 3. Isoterma de Freundlich. Carbón activado-solución de fenol a 298 K

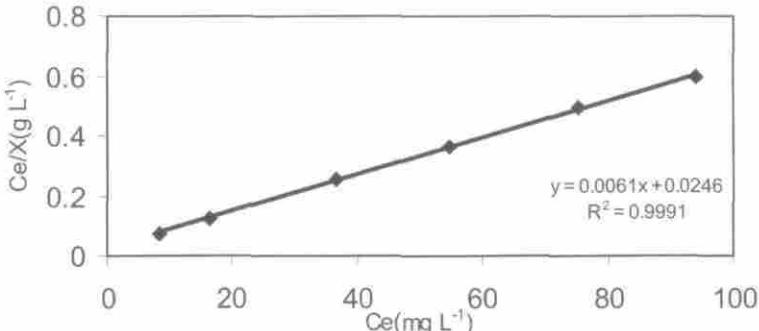


modelos de Freundlich y Langmuir, respectivamente; como se observa, el comportamiento en las dos gráficas es lineal y sigue la ecuación correspondiente consignada en cada una, pero se encuentra un mejor ajuste para el segundo modelo.

De la Figura 3 se obtiene un valor de 8,71 para la constante n y un valor de 94,17 para la constante K de la ecuación linealizada de Freundlich; y por medio de la Figura 4 se puede encontrar un va-

lor de 164 mg.g⁻¹ para la adsorción de la monocapa y un valor de 0,248 L.g⁻¹ para la constante K de la ecuación de Langmuir. El valor encontrado para la adsorción de una monocapa de fenol, 164 mg.g⁻¹, se encuentra en buen acuerdo con el valor de 158 mg.g⁻¹ que se puede hallar en la Figura 2, en la región de adsorción constante; vale anotar que esta capacidad de adsorción se puede afectar por el pH de la solución, que en este tra-

Figura 4. Isoterma de Langmuir. Carbón activado-solución de fenol a 298 K



bajo no ha sido controlado, ya que éste no sólo controla el grado de disociación del adsorbato, sino también la carga superficial del carbón activado, de tal manera que a un pH mayor a la constante de acidez del fenol (pK_a 9,89), este estará disociado y predominarán las interacciones electrostáticas con la superficie del carbón (13, 14).

Con los valores para la adsorción de la monocapa y el área de la molécula de fenol de $0,437 \text{ nm}^2$ [14], se calcula un área superficial de $456 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que es un valor menor al que se presenta para el área superficial BET de $1080 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y al que se indica en la Tabla 1 para el número de yodo, 1120, que se suministra para el carbón activado -CarbochemTM-PS30- y que para muchos carbonos activados está en buen acuerdo con el valor de área superficial BET (15). Se han encontrado resultados similares (9), lo que puede deberse a dos razones fundamentales: una, que el sólido tenga una estructura porosa que no permita la adsorción del adsor-

bente, y la otra, que la superficie química del sólido sea incompatible con la molécula de tal manera que se produzca una repulsión electrostática, lo que ocasiona un cubrimiento menor por parte del adsorbente.

Con respecto a los valores encontrados para la entalpía de inmersión, ΔH_i , se puede apreciar que el efecto es de carácter exotérmico, tal como se esperaba, y que éstos aumentan a medida que crece la concentración de la solución. En la Figura 5 se muestra un termograma típico para tres de las soluciones de fenol utilizadas; 10, 20 y 40, en ésta se observa cómo aumenta el área bajo la curva del pico que genera el efecto exotérmico de la inmersión del carbón activado en la respectiva solución de fenol, que es proporcional al calor producido.

En la Figura 6 se representa la entalpía de inmersión, ΔH_i , en función de la cantidad adsorbida de fenol, X ; esta relación constituye el resultado más impor-

Figura 5. Termogramas para la determinación del calor de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de fenol a 298 K

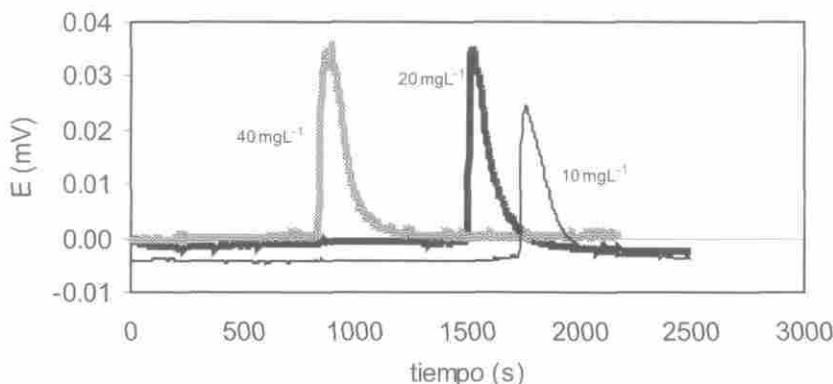
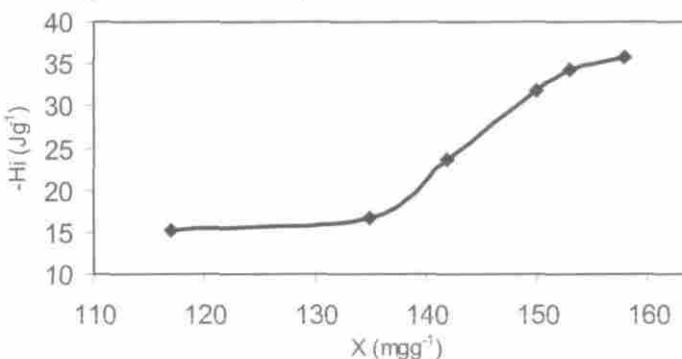


Figura 6. Relación entalpia de inmersión-cantidad adsorbida



tante de este trabajo ya que permite observar que la adsorción del fenol no se lleva a cabo de una forma igual en el carbón activado, sino que presenta una zona de mayor interacción si se observan los resultados obtenidos. Aunque el calor de inmersión aumenta cuando aumenta la concentración de la solución, no lo hace de forma regular sino que inicialmente cambia poco, es decir, que el calor desprendido cuando la superficie está libre no es el más grande dado que hay menor cantidad de fenol para adsorberse en la superficie; en la zona central el cambio con respecto al calor es mayor y es la región donde se produce la mayor adsorción del fenol y al final se tiende a mantener el valor de ΔH_i , que es un resultado esperado dado que la superficie se ha saturado con el adsorbato. Este comportamiento puede estar asociado a la heterogeneidad de la superficie ya que en un principio el adsorbato ocupa sitios más activos que los que se ocupan posteriormente, y el calor generado en tales efectos es distinto y permite corroborar la zona donde se presenta la mayor adsorción (7).

CONCLUSIONES

La capacidad de adsorción de fenol en una muestra de carbón activado comercial desde soluciones acuosas en las que no se ajusta el pH, es de 164 mg.g^{-1} para la monocapa a 298 K.

Los calores de inmersión para soluciones acuosas de fenol en un rango de $10 \text{ a } 100 \text{ mg.L}^{-1}$ a 298 K están entre 15 y 36 J.g^{-1} , esta variación se puede asociar con la heterogeneidad del sólido.

BIBLIOGRAFÍA

1. Adamson A. W. (1960). *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Ed. Interscience Publishers Inc., pp 506, 531.
2. Rudzinski W.; Everett D. H. (1992). *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. Ed. Academic Press, p. 10.
3. Albert R. A.; Silbey R. J. (1997). *Physical Chemistry*. Second ed. New

- York: Ed John Wiley & Sons Inc., p. 843.
4. Glasstone S. (1976). Tratado de química física. Séptima ed. Madrid: p. 1072.
5. Roque-Malherbe R. (1987). Adsorción física de gases. La Habana: Ed. Ministerio de Educación Superior, p. 55.
6. McGuire M. J.; Suffet I. H. (1983). Treatment of water by granular activated carbon. Washington D.C.: Ed. American Chemical Society, pp. 1, 79.
7. Chien-To H.; Hsisheng T. (2000). Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels. *J Colloid Interface Sci.*, **230**, 171-175.
8. Mattson J. S.; Mark H. B. (1971). Surface Chemistry and Adsorption from Solutions. New York: Ed. Marcel Dekker.
9. Radovic L. R.; Moreno-Castilla C.; Rivera-Utrilla J. (2000). Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In: Chemistry and Physics of Carbon. A Serie of Advances. New York: Ed. Marcel Dekker, pp. 293-297.
10. Giraldo L.; Moreno J. C.; Huertas J. I. (2002). Heats Conduction Micro-Calorimeter With Metallic Reaction Cells. *Instrumentation Science & Technology* **30** (2) , 177-186.
11. Nevskaia D. M.; Santianes A.; Muñoz V.; Guerrero-Ruiz A. (1999). Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons and adsorption and kinetic study. *Carbon*. **37**, 1065-1074.
12. Lowell S. (1979). Introduction to powder surface area. New York: Ed. John Wiley & Sons, p 15.
13. Rodríguez-Reinoso F.; Molina-Sabio M. (1998). Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* **76-77**, 271-294.
14. Caturla F.; Martín-Martínez J. M.; Molina-Sabio M.; Rodríguez-Reinoso F.; Torregrosa R. (1988). Adsorption of substituted phenols on activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* **124**, 528-534.
15. Rodríguez-Reinoso, F. (1997). Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. In: Introduction to carbon technologies. Alicante: Universidad de Alicante (Publicaciones), p. 60.