

Rev. Colomb. Quím., 2010, 39(2):237-246

APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DUBININ-RADUSHKEVICH-KAGANER EN LA ADSORCIÓN DE CATECOL, RESORCINOL E HIDROQUINONA DESDE SOLUCIONES ACUOSAS SOBRE CARBÓN ACTIVADO

APPLICATION OF THE DUBININ-RADUSHKEVICH-KAGANER EQUATION IN THE CATECHOL, RESORCINOL AND HYDROQUINONE ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON ACTIVATED CARBON

APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DUBININ-RADUSHKEVICH-KAGANER NA ADSORÇÃO DE CATECOL, RESORCINOL E HIDROQUINONA DESDE SOLUÇÕES ACUOSAS SOBRE CARVÃO ATIVADO

Diego A. Blanco¹, Liliana Giraldo^{1,2}, Juan Carlos Moreno³

Recibido: 28/01/10 – Aceptado: 30/07/10

RESUMEN

Se estudia el proceso de adsorción de fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona sobre carbón activado desde solución acuosa por medio de isotermas de adsorción y entalpías de inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de los compuestos fenólicos a diferentes concentraciones.

El modelo de Dubinin-Radushkevich-Kaganer se utiliza para calcular las cantidades máximas adsorbidas, X_{mDRK} , con valores entre 230 y 509 mgg^{-1} y las energías características de adsorción, E_s , con valores entre $-16,96$ y $-21,35$ kJmol^{-1} .

El comportamiento que siguen los resultados de la entalpía de inmersión en

función de la concentración es similar al de la isoterma de adsorción, y permite calcular la entalpía máxima de inmersión, $\Delta H_{im-m\acute{a}x}$, con valores entre $-8,89$ y $15,83$ kJmol^{-1} .

Se calculan las contribuciones entálpicas y entrópicas a la energía del proceso de adsorción de los compuestos fenólicos hidroxilados en solución acuosa sobre carbón activado, y se encuentra que la contribución entálpica es mayor para fenol, catecol e hidroquinona, en tanto que para resorcinol es mayor la contribución entrópica.

Palabras clave: adsorción de fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona, entalpía de inmersión, energía característica, contribución entrópica.

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Carrera 30 No. 45-03, Bogotá, Colombia.

2 lgiraldogu@bt.unal.edu.co

3 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Carrera 1 este No. 18A-10, Bogotá, Colombia.

ABSTRACT

The phenol, catechol, resorcinol and hydroquinone adsorption process on activated carbon from aqueous solutions is studied by means of adsorption isotherms and immersion enthalpies of the activated carbon in the phenolic compounds aqueous solutions at different concentrations.

The Dubinin-Radushkevich-Kaganer model is used for calculating the maximum quantities adsorbed, X_{mDRK} , with values between 230 and 509 mgg^{-1} with adsorption characteristic energies between $-16,96$ and $-21,35$ kJmol^{-1} .

The behavior that follow the results of the immersion enthalpy as a function of the concentration is similar to that of the adsorption isotherm and allows to calculate the maximum immersion enthalpy, ΔH_{immax} , with values between $-8,89$ and $-15,83$ kJmol^{-1} .

The enthalpic and entropic contributions to the adsorption process energy of the hydroxylated phenolic compounds in aqueous solution on activated carbon are calculated, finding that the enthalpic contribution is bigger for the phenol, catechol and hydroquinone, while for the resorcinol the entropic contribution is bigger.

Key words: phenol, catechol, resorcinol and hydroquinone adsorption, immersion enthalpy, energy characteristic, entropic contribution.

RESUMO

Se estuda o processo de adsorção de fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona sobre carvão ativado desde solução acuosa por meio de isotermas de adsorção e

entalpías de imersão do carvão ativado em soluções acuosas dos compostos fenólicos a diferentes concentrações.

Se utiliza o modelo de Dubinin-Radushkevich-Kaganer para calcular as quantidades máximas adsorbidas, X_{mDRK} , com valores entre 230 e 509 mgg^{-1} e as energias características de adsorção, E_s , com valores entre $-16,96$ e $-21,35$ kJmol^{-1} .

O comportamento que seguem os resultados da entalpia de imersão em função da concentração é similar ao da isoterma de adsorção e permite calcular a entalpia máxima de imersão, ΔH_{immax} , com valores entre $-8,89$ e $-15,83$ kJmol^{-1} .

Calculam-se as contribuições entálpicas e entrópicas à energia do processo de adsorção dos compostos fenólicos hidroxilados em solução acuosa sobre carvão ativado, encontrando que a contribuição entálpica é maior para o fenol, catecol e hidroquinona, enquanto para o resorcinol é maior a contribuição entrópica.

Palavras-chave: adsorção de fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona, entalpia de imersão, energia característica, contribuição entrópica.

INTRODUCCIÓN

El fenol y sus derivados como catecol, resorcinol e hidroquinona se emplean como intermediarios en la industria y la agricultura (1); como ejemplos de esto se puede decir que el catecol se usa para producir aditivos en la industria de alimentos, al igual que tinturas para el cabello, y el resorcinol para preparar colorantes y fibras sintéticas. Su presencia en aguas potables e industriales representa

un serio peligro para el medio ambiente y para la salud humana. La gran mayoría de los derivados fenólicos presentan elevada toxicidad, alta demanda de oxígeno y baja biodegradabilidad, por lo cual se consideran contaminantes prioritarios y se continúa en la búsqueda de adsorbentes adecuados para retirarlos de soluciones acuosas (1-4).

Cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo por la interacción de una solución con un adsorbente sólido como el carbón activado, se puede definir el cambio en el potencial químico del sistema si se conocen las concentraciones inicial, C_o , y de equilibrio, C_e ; de tal forma se tiene:

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{C_e}{C_o} \quad [1]$$

donde el potencial químico corresponde a la variación de la energía libre molar del proceso de adsorción (5).

La adsorción de iones desde soluciones acuosas sobre carbón activado está influida por las interacciones entre los iones en solución y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón, y a su vez la carga de los grupos en la superficie depende del pH de la solución (6). Se encuentran en la literatura especializada trabajos de adsorción del fenol y sus derivados en los que una vez se obtiene la isoterma, los resultados se ajustan, generalmente, a los modelos de Langmuir y Freundlich, y del tratamiento de estos datos se calculan los parámetros de adsorción en unas condiciones experimentales determinadas (7-9). Otro de los modelos que se pueden utilizar para ajustar los datos experimentales de la adsorción desde soluciones es el mo-

delo DRK (Dubinin-Radushkevich-Kaganer), cuya expresión es:

$$X = X_m \exp \left\{ - \frac{RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right)^n}{E_s} \right\} \quad [2]$$

donde X es la cantidad adsorbida, X_m representa la cantidad adsorbida del soluto en la monocapa; C_s y C_e son las concentraciones de saturación y de equilibrio del adsorbato respectivamente; E_s está relacionada con la energía característica del proceso, y n , que es un número entero, se relaciona con las variaciones de heterogeneidad del adsorbente microporoso, y que en la ecuación de Dubinin-Radushkevich, DR, para el caso de carbones activados en fase gaseosa es 2. Los parámetros E_s y n son en principio los responsables de la heterogeneidad superficial para cada sistema adsorbato-adsorbente.

La energía característica es por tanto, un indicativo de la energía que se involucra en el proceso de adsorción a unas determinadas condiciones experimentales, como temperatura, pH y fuerza iónica del sistema líquido-sólido que se estudia (10).

De otra parte, la intensidad de la interacción entre la solución acuosa y el carbón activado se puede determinar por medio de la entalpía de inmersión del sólido en soluciones que contengan sustancias que interactúan con la superficie, y que permiten relacionar las propiedades fisicoquímicas del carbón activado con la capacidad de adsorción de los compuestos que están en solución (11).

En este trabajo se estudia el proceso de adsorción de fenol y sus derivados, catecol, resorcinol e hidroquinona, en solución acuosa sobre un carbón activado de

origen lignocelulósico, por medio de la determinación de isothermas de adsorción y entalpías de inmersión, con el propósito de establecer los valores de energía característica, E_s , y de entalpía del proceso de inmersión en las condiciones experimentales establecidas, al igual que conocer las contribuciones entálpicas y entrópicas del proceso de adsorción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización textural y química del carbón activado

Para la determinación de las características superficiales como área superficial y volumen de microporo, se pesan de alrededor de 100 mg de carbón activados, y se desgasifican a 523 K por un periodo de 3 horas, en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome Co.; la obtención de las correspondientes isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, se lleva a cabo en dicho equipo. Además, se establecen los sitios ácidos y básicos por el método de titulación ácido-base de Boehm (12) y la determinación del punto de carga cero por el método de titulación de masas (13).

Características de adsorción en fase acuosa

La concentración del catecol, resorcinol e hidroquinona en solución acuosa se determina por un método espectrofotométrico UV. La longitud de onda de máxima absorbancia se determina a pH de 7 en un equipo de la marca Thermospectronic Genesis 10.

Los datos de las isothermas de adsorción se obtienen al poner en contacto cantidades entre 250 y 500 mg del sólido carbonoso con un volumen de 50 mL de

soluciones de los fenoles de concentraciones iniciales conocidas en un rango de 20 a 2000 mgL⁻¹, con ajuste de pH a 298 K por 48 horas.

Determinación de la entalpía de inmersión

Para la determinación de las entalpías de inmersión del carbón activado en las soluciones acuosas de catecol, resorcinol e hidroquinona se usa un calorímetro isoperibólico, que tiene acoplado un termistor para la evaluación de los cambios de temperatura. Se colocan 50,0 mL de soluciones acuosas de los compuestos fenólicos a pH 7, en un rango de concentración de 20 a 1.500 mgL⁻¹ en la celda calorimétrica, y en una celda de vidrio se pesan entre 500 mg de las muestras carbonosas; se ensambla la celda y se deja equilibrar durante aproximadamente 40 minutos. Cuando la variación de la resistencia eléctrica de salida del termistor sea constante, se inician las lecturas de la misma por un preperiodo de 15 minutos, con lecturas de resistencia cada 20 segundos; luego se ponen en contacto las muestras carbonosas con las soluciones de los compuestos fenólicos, se continúan las lecturas de resistencia hasta que estas se mantengan constantes, y finalmente se calibra eléctricamente (14).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El carbón activado que se utiliza en este trabajo es un producto comercial, de marca CarbochemTM, que se ha obtenido por activación física con CO₂ a partir de la cáscara de coco, que se caracteriza por medio de isothermas de N₂ a 77 K para obtener la superficie externa por medio del modelo BET, con un valor de 1.140 m²g⁻¹

y el volumen de microporo con un valor de $0,51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, que indican para dicho sólido una capacidad de adsorción adecuada para los compuestos orgánicos fenólicos como los que se estudian en este trabajo. Carbones activados con características texturales similares son empleados por Deryo-Marczewska y otros (15) en el estudio de la influencia de la estructura porosa de carbones activados en la adsorción de compuestos aromáticos.

Con respecto a las características químicas, el carbón activado presenta $0,30 \text{ mmol g}^{-1}$ de sitios ácidos y $0,60 \text{ mmol g}^{-1}$ como contenido de grupos básicos, obtenidos mediante titulaciones volumétricas, y por tanto un pH en el punto de carga cero, pH_{PZC} , también de carácter básico de 9,8.

En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para los fenoles a pH 7, en las que se observan comportamientos similares para cada uno de los adsorbatos estudiados, -fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona- ya que a dicho pH de

la solución el carbón activado se encuentra cargado positivamente, dado su pH_{PZC} de 9,8, y los solutos están asociados, es decir que la adsorción se lleva a cabo por fuerzas dispersivas, y en la capacidad de adsorción influyen la solubilidad y polaridad del adsorbato y la posición del grupo hidroxilo en el anillo aromático (16).

Los datos experimentales de las isothermas obtenidas se ajustan al modelo DRK, con el objetivo de obtener parámetros de caracterización del proceso como la energía característica, E_s , y la cantidad máxima adsorbida, X_{mDRK} , a partir de la linealización de la ecuación [2]. La Figura 2 muestra la gráfica obtenida de la linealización del modelo DRK para el resorcinol, de cuya pendiente se obtiene el valor de E_s y del intercepto el valor de X_{mDRK} .

En la Tabla 1 se presentan los resultados del ajuste de los datos experimentales de las isothermas al modelo de Dubinin-Radushkevich-Kaganer, en la que se encuentran la cantidad máxima del soluto

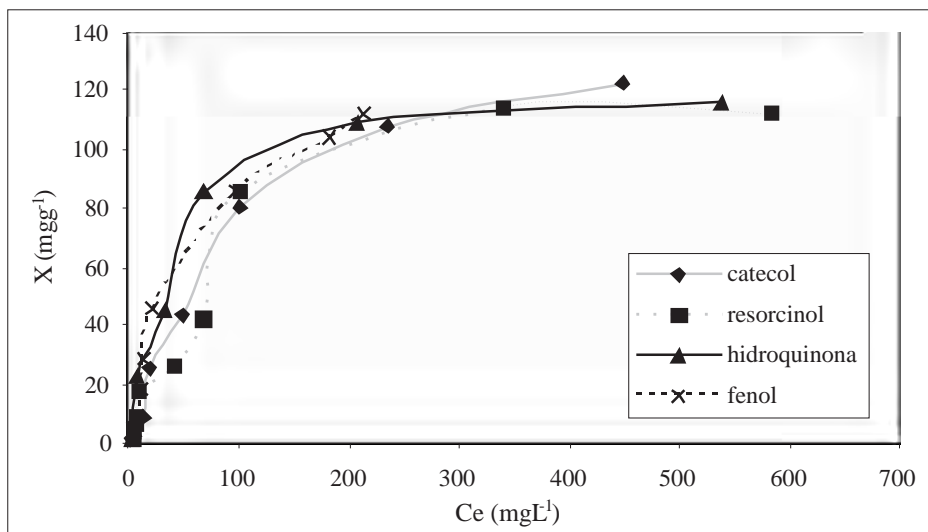


Figura 1. Isothermas de adsorción de compuestos fenólicos a pH 7 y 298 K.

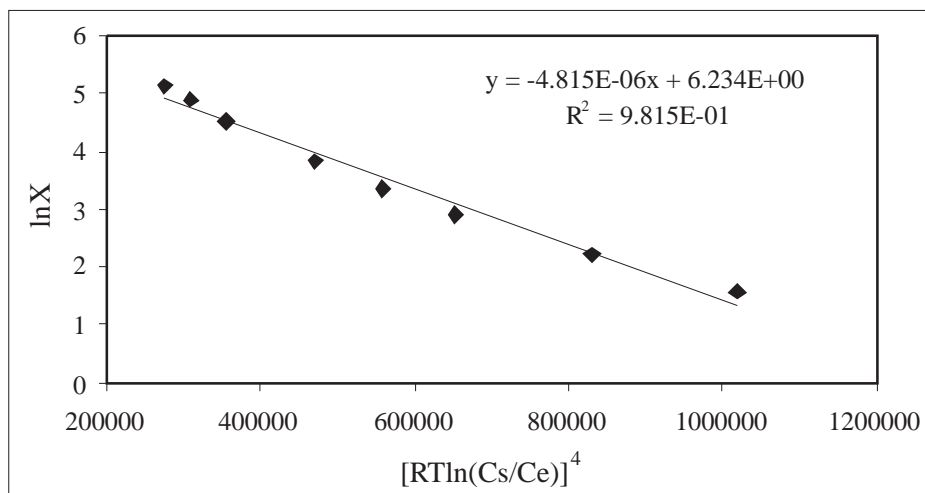


Figura 2. Modelo Dubinin-Radushkevich-Kaganer aplicado a la adsorción de resorcinol sobre carbón activado en solución acuosa.

Tabla 1. Constantes del modelo de Langmuir para la adsorción de los fenoles.

Adsorbato	X_{mDRK} (mgg^{-1})	E_s (kJmol^{-1})	R^2
Fenol	241	17,17	0,96
Catecol	338	19,56	0,98
Resorcinol	509	21,35	0,98
Hidroquinona	230	16,96	0,96

adsorbida en la monocapa, X_{mDRK} , la energía característica, E_s , y el coeficiente de correlación, R^2 .

Los resultados obtenidos para la cantidad máxima adsorbida tienen el siguiente orden: resorcinol, catecol, fenol e hidroquinona, que puede estar relacionado con la posición del segundo grupo $-\text{OH}$ en el anillo aromático que le proporciona al compuesto la capacidad de interactuar, ya sea con la fase líquida, el agua, o con la fase sólida, el carbón activado, dado que si se compara la adsorción con la solubilidad, el comportamiento es similar. La solubilidad de resorcinol en agua es de 175

g por 100 g de agua que es mucho mayor que la del fenol, catecol e hidroquinona con valores de 9, 45 y 8 g por 100 g de agua, respectivamente, lo que significa que el resorcinol tiene una buena capacidad de interacción con las fases que se involucran en el proceso. Además, la diferencia de acidez de los fenoles monohidroxilados debida a contribuciones de las estructuras de resonancia del ion fenóxido –que en este caso son mayores para el fenol con el grupo hidroxilo en posición meta seguido de la posición orto y para– afectan la interacción entre el carbón y el adsorbato.

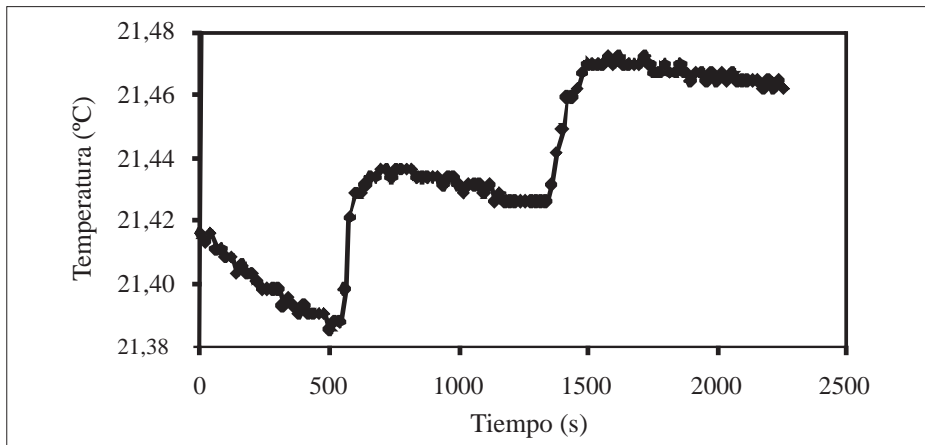


Figura 3. Termograma de la inmersión de carbón activado en una solución de 20 mgL^{-1} de resorcinol.

Otro parámetro de caracterización de los sólidos porosos es la entalpía de inmersión en un líquido determinado; en este caso, soluciones acuosas de los compuestos fenólicos a diferentes concentraciones. El cambio en la concentración de la solución permite apreciar cambios en la entalpía de inmersión, que presentan comportamientos similares a los que se obtienen para las isotermas de adsorción, y sobre los cuales se pueden realizar procesos de linealización para calcular valores como la entalpía máxima de inmersión, $\Delta H_{\text{im-máx}}$, que caracteriza la interacción entre las fases sólida y líquida.

En la Figura 3 se presenta un termograma típico obtenido en un calorímetro isoperibólico para la inmersión del carbón activado en una solución de 20 mgL^{-1} de resorcinol, que es la menor concentración de los solutos usada tanto en la determinación de las isotermas de adsorción como en la de las entalpías de inmersión; en el termograma, el primer salto en temperatura corresponde a la inmersión del carbón activado en la solución del resorcinol, y el segundo a la calibración eléc-

trica en la que se suministra a la celda calorimétrica alrededor de 13 J.

Una vez se determinan las entalpías de inmersión en función de la concentración, se realiza una linealización de los mismos, para los cuatro compuestos fenólicos, que se presenta en la Figura 4.

La entalpía máxima de inmersión, $\Delta H_{\text{im-máx}}$, se puede calcular de la pendiente de la línea recta, y corresponde a la entalpía integral del proceso en las condiciones experimentales en las que se realiza el estudio (17). En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para la entalpía máxima de inmersión de los fenoles.

Tabla 2. Entalpías máximas de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de compuestos fenólicos.

Adsorbato	$\Delta H_{\text{im-máx}} (\text{Jg}^{-1})$
Fenol	29,5
Catecol	46,7
Resorcinol	41,2
Hidroquinona	33,1

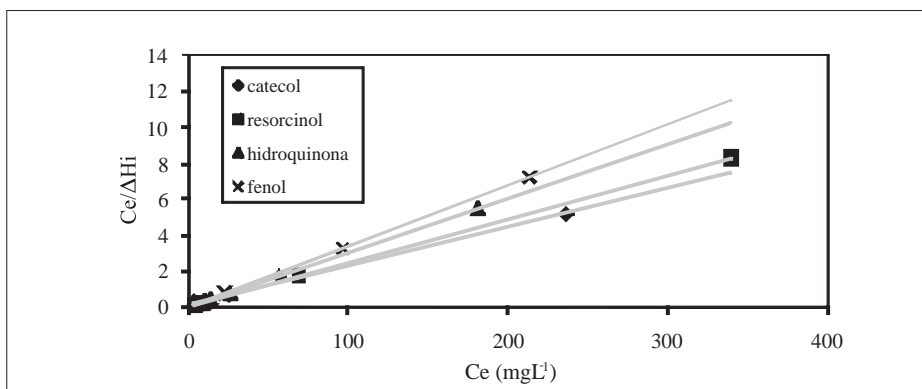


Figura 4. Linealización de los datos experimentales de entalpía de inmersión en función de la concentración.

Las entalpías máximas de inmersión se pueden expresar por mol de cada uno de los compuestos fenólicos, y de esta forma se relacionan con las energías características de adsorción, E_s , que se calculan a partir del modelo DRK. En la Figura 5 se presenta la relación entre la entalpía máxima de inmersión, $\Delta H_{im-m\acute{a}x}$, y la cantidad máxima adsorbida, X_{mDRK} . Se observa que al aumentar la cantidad adsorbida para los compuestos fenólicos estuda-

dos, la entalpía de inmersión por mol disminuye.

Una vez se conocen las entalpías máximas de inmersión y la energía característica de adsorción, se puede calcular la contribución entálpica y entrópica del proceso, encontrando que la contribución entálpica es similar para fenol, catecol e hidroquinona, alrededor de 15 kJmol^{-1} , y contribuye en mayor medida en el valor

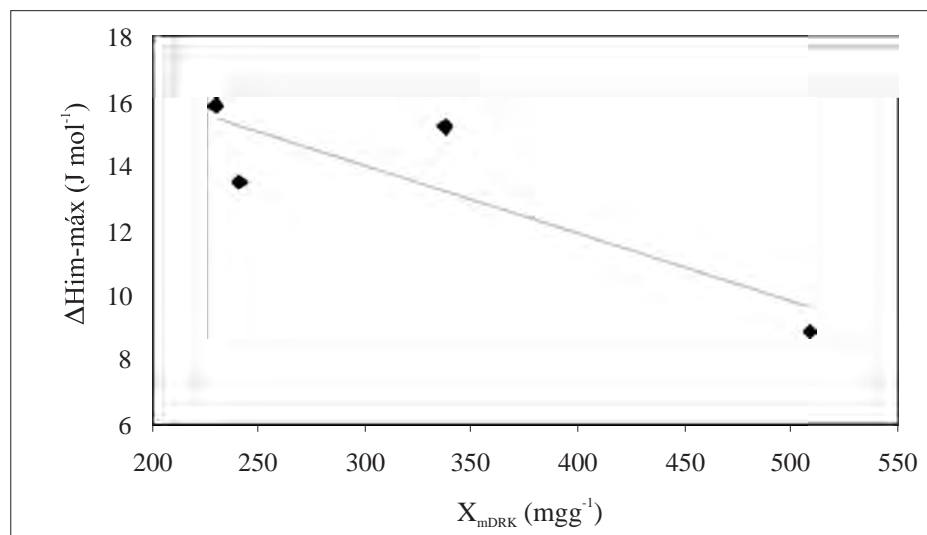


Figura 5. Relación entre la entalpía de inmersión y capacidad de adsorción máximas para los compuestos fenólicos.

de la energía característica, en tanto que para el resorcinol la contribución entrópica es mayor, lo cual se relaciona con la mayor capacidad de adsorción y con la mayor solubilidad en agua de dicho compuesto.

CONCLUSIONES

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción se ajustan al modelo Dubinin-Radushkevich-Kaganer, con el propósito de calcular la energía característica de adsorción, E_s , cuyos valores se encuentran entre $-16,96$ y $-21,35$ kJmol^{-1} .

Las entalpías de inmersión del carbón activado en soluciones de diferente concentración de los compuestos fenólicos permiten calcular las entalpías máximas de inmersión del proceso, con valores entre $-8,89$ y $15,83$ kJmol^{-1} .

Se encuentra que la contribución entálpica a la energía de adsorción es mayor para fenol, catecol e hidroquinona, en tanto que para el resorcinol es mayor la contribución entrópica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia, y al acta de acuerdo establecido en los Departamentos de Química de ambas universidades.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Huang, J.; Huang, K.; Yan, C. Application of an easily water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent for efficient removal of catechol and resorcinol in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2009. **167**: 69-74.
- Mohamed, F. Sh.; Khater, W. A.; Mostafa, M. R. Characterization of phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid. *Chem. Eng. J.* 2006. **116**: 47-52.
- Leyva Ramos, R.; Velásquez Vargas, L.; Mendoza Barrón, J.; Guerrero Coronado, R. Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2002. **46**: 159-166.
- Phutdhawong, W.; Chowwanapoonpohn, S.; Buddhasukh, D. Electro coagulation and subsequent recovery of phenolic compounds. *Anal. Sci.* 2000. **16**: 1083-1084.
- Singh, K. K.; Talat, M.; Hasan, S. H. Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. *Biores. Technol.* 2006. **97**: 2124-2130.
- Macías-García, A.; Valenzuela-Calahorra, C.; Espinosa-Mansilla, A.; Bernalte-García A.; Gómez-Serrano, V. Adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by SO_2 treated activated carbon. *Carbon.* 2004. **42**: 1755-1764.
- Wang, S.; Tzou, Y.; Lu, Y.; Sheng, G. Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon. *J. Hazard. Mater.* 2007. **147**: 313-318.
- Passé-Coutrin, N.; Altenor, S.; Gaspard, S. Assessment of the surface area occupied by molecules on acti-

- vated carbon from liquid phase adsorption data from a combination of the BET and the Freundlich theories. *J. of Colloid and Interf. Sci.* 2009. **332**: 515-519.
9. Ahmaruzzaman, M.; Sharma, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid and Interf. Sci.* 2005. **287**: 14-24.
 10. Stoeckli, F.; Guillot, A.; Slasli, A. M.; Hugli-Cleary, D. The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons. *Carbon.* 2002. **40**: 383-388.
 11. Giraldo, L.; Moreno, J. C. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.* 2007. **89**: 589-594.
 12. Boehm, H. P. Surfaces oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon.* 2002. **40**: 145-149.
 13. Blanco, D. A.; Giraldo, L.; Moreno, J. C. Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons. *J. Hazard. Mater.* 2009. **169**: 291-296.
 14. Giraldo, L.; Cubillos, G. I.; Moreno, J. C. Evaluación de las pérdidas térmicas en calorimetría isoperibólica. Importancia de los alrededores en la obtención de constantes instrumentales. *Rev. Colomb. Quím.* 2005. **34**: 47-159.
 15. Deryo-Marczewska, A.; Goworek, J.; Swiartzkowski, A.; Buczek, B. Influence of differences in porous structure within granules of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions. *Carbon.* 2004. **42**: 301-306.
 16. Kumar, A.; Kumar, S.; Kumar, S. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: equilibrium and kinetics. *Carbon.* 2003. **41**: 3015-3025.
 17. Giraldo, L.; Moreno, J. C. Immersion enthalpy and the constant of Langmuir model in the 3-chloro phenol adsorption on activated carbon. *J. Therm. Anal. Cal.* doi: 10.1007/s10973-009-0192-3.