

Recibido: 9 de octubre 2015. Aceptado: 27 de noviembre 2015.

Empleo de algoritmos matemáticos para la evaluación de la influencia de los parámetros fisicoquímicos que afectan la adsorción de compuestos aromáticos sobre carbón activado

Resumen

El objetivo principal fue encontrar cómo ciertos parámetros o factores fisicoquímicos del carbón activado pueden influir en la capacidad de adsorción de tres adsorbatos: fenol, ácido benzoico y ácido salicílico. Se emplearon dos métodos de análisis multivariado de datos: análisis principal de mínimos cuadrados (PLS) y regresión de componentes principales (PCR). El método de PLS mostró una mejor concordancia entre los valores estimados y experimentales. Usando este método, se formularon ecuaciones para predecir la capacidad de remoción de cada adsorbato. Usando PLS fue posible estimar la capacidad de adsorción del ácido benzoico, ácido salicílico y fenol con un error estándar de validación menor al 6%. Así se predijo que la acidez superficial es el parámetro más importante del carbón activado para adsorber compuestos aromáticos.

Palabras clave: análisis multivariado, PLS, PCR, adsorción, compuestos aromáticos.

Use of mathematical algorithms to evaluate the influence of physicochemical parameters affecting the adsorption of aromatic compounds on activated carbon

Abstract

The main objective was to describe parameters and physicochemical factors of activated carbon related to the adsorption capacity of three adsorbates: Phenol, benzoic acid, and salicylic acid. Two multivariate data analysis methods were used: Partial least square (PLS) and principal component regression (PCR). PLS showed better agreement between estimated and experimental values and using this method, equations were developed to predict the removal capacity of each adsorbate. The adsorption capacity of activated carbon in relation to benzoic acid, salicylic acid, and phenol was predicted with a standard error of validation of less than 6%. Surface acidity was the most important parameter affecting the adsorption of aromatic compounds by activated carbon.

Keywords: multivariate analysis, PLS, PCR, adsorption, aromatic compounds.

Uso de algoritmos matemáticos para avaliar a influência dos parâmetros físico-químicos que afetam a adsorção de compostos aromáticos sobre carbono ativado

Resumo

Foram utilizados métodos de análises multivariada de dados: análises parcial de mínimos quadrados (PLS) e regressão das componentes principais (PCR) para encontrar como certos parâmetros ou fatores físico-químicos do carvão ativado podem influenciar a capacidade de adsorção de três adsorbatos: fenol, ácido benzoico e ácido salicílico. Encontrou-se que o método PLS apresentou melhor concordância entre os valores estimados e experimentais. Utilizando-se este método, podem-se desenvolver equações para prever a capacidade de remoção para cada adsorbato. Usando o método PLS foi possível estimar a capacidade de adsorção do carvão ativado para o ácido benzoico, ácido salicílico e fenol com um erro padrão de validação menor ao 6%. Assim foi previsto que a acidez da superfície é o parâmetro mais importante do carvão ativado para adsorver compostos aromáticos.

Palavras-Chave: análises multivariada, PLS, PCR, adsorção, compostos aromáticos.

Introducción

Los compuestos orgánicos constituyen un grupo muy grande dentro de los contaminantes presentes en los efluentes líquidos. Dentro de ellos se encuentran los compuestos aromáticos como el fenol, el ácido benzoico y el ácido salicílico.

En la actualidad existen diversos métodos que permiten el tratamiento de las aguas residuales contaminadas: extracción con solventes (1), ósmosis inversa (2), oxidación avanzada (3) y adsorción (4). La adsorción es uno de los procedimientos preferidos por su bajo costo, simplicidad del diseño, versatilidad, facilidad de operación, e insensibilidad a sustancias tóxicas (5,6).

Entre los adsorbentes destacan los materiales porosos como el carbón activado debido a su gran área superficial, su estructura microporosa y su química superficial. Estas propiedades le confieren al carbón activado una buena capacidad de adsorción para remover contaminantes de agua y, en corrientes gaseosas conteniendo pesticidas, iones metálicos, compuestos orgánicos, entre otros (7).

En un trabajo realizado por Paredes-Doig *et al.* (10,11) se estudió la adsorción de compuestos aromáticos (ácido benzoico, ácido salicílico y fenol) sobre carbones activados (CA). Las variables que se utilizaron en la síntesis de los CA fueron la razón de impregnación y la temperatura de activación. De los resultados obtenidos de la cinética e isothermas de adsorción se estableció el siguiente orden en base a la máxima capacidad de adsorción: *ácido salicílico* > *ácido benzoico* > *fenol*.

En dicho trabajo se encontró que la cinética de la adsorción correspondía a un modelo de pseudo segundo orden, determinando así, que en el proceso de adsorción está involucrada una quimisorción. En ese trabajo de investigación también se pudo analizar las características electrónicas de los adsorbatos y del adsorbente, encontrando que los orbitales frontera influyen en el proceso de adsorción.

El objetivo de la presente investigación es evaluar la capacidad de adsorción usando análisis multivariado de los datos (MVDA), para lo cual se escogieron como variables, por un lado, aquellas que pertenecen al proceso de preparación de los carbones activados como la razón de impregnación y la temperatura de activación; por otro lado, las que corresponden a las características del material como el área superficial, la porosidad y la acidez superficial.

El análisis principal de mínimos cuadrados (PLS) es un método estadístico que encuentra un modelo de regresión lineal mediante la proyección en un nuevo espacio de las variables predichas y las variables que participan en el modelo.

Dada la matriz "X" que contiene a las mediciones de las variables que participan en el modelo (covariables del modelo) y dada la matriz

"Y" que contiene a los valores de las variables predichas o estimadas en el estudio realizado, se utilizó el método PLS para encontrar las relaciones lineales fundamentales entre las matrices X y Y. Se buscó entonces hallar la dirección multidimensional en el espacio X que explica la dirección de la máxima varianza multidimensional en el espacio Y (8). Por otro lado, se empleó también la técnica de regresión de componentes principales (PCR) que usa el método de análisis de componentes principales (PCA) y realiza una regresión entre las matrices X y Y (9).

Los métodos PLS y PCR relacionan a las variables medidas con las variables predichas usando un set de calibración. Con estos métodos se busca correlacionar los resultados cinéticos y estudiar el efecto de las variables de preparación y las propiedades texturales y de acidez de los carbones activados en el proceso de adsorción de compuestos aromáticos.

Metodología

Continuando con un trabajo realizado anteriormente (10,11), y con la finalidad de tener un mayor número de muestras para el análisis de datos, el carbón activado fue preparado a partir de cáscara de castaña (*Castanea sativa*) por activación química con ácido fosfórico (H_3PO_4 , Merck, 85%) con razones de impregnación de 0,5; 1,0 y 1,5 $g_{H_3PO_4}/g_{Precursor}$ y con temperaturas de activación de 400, 500 y 600 °C.

Los carbones activados fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas para obtener las variables fisicoquímicas requeridas para el presente trabajo: espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), adsorción-desorción de N_2 , titulación Boehm y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se obtuvieron las cinéticas e isothermas de adsorción, la concentración del adsorbato remanente fue evaluado por UV-Visible.

Se realizó un modelamiento estadístico de las variables a través de la regresión PLS y la PCR, con la finalidad de hacer estimaciones de la capacidad de adsorción con base en las distintas variables del proceso ya mencionadas.

Se trabajó con el programa Sirius 6.5, con el que se realizaron las estimaciones mediante los métodos PLS y PCR, haciendo uso del grupo de objetos y variables fisicoquímicas obtenidas de un trabajo previo (10,11). Estos objetos y variables se muestran en la Tabla 1.

Para aplicar los métodos de estudio, se escogió un grupo de datos para realizar la estimación y el resto se destinó para la verificación. De allí, se evaluó la desviación estándar entre los modelos estimados y los datos reales, y, con la intención de detectar qué método estadístico se ajustaba mejor a los datos, se consideró el SEV (Standard Error of Validation) que se define en las siguientes ecuaciones (12).

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los carbones activados

Muestra	Razón Impregnación	Temperatura de activación	Área superficial específica (m ² /g)	Área microporosa (m ² /g)	Área mesoporosa (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (nm)	Acidez Superficial (mmol H ⁺ /g)
CF-0,5-400	0,5	400	1238	1223	15	1,02	1,04
CF-1,0-400	1,0	400	1434	1394	40	2,34	0,64
CF-1,0-500	1,0	500	1176	1135	41	2,37	0,68
CF-1,0-600	1,0	600	1231	1216	15	2,22	0,84
CF-1,5-400	1,5	400	1545	1297	248	2,08	0,72
CF-1,5-500	1,5	500	1623	1491	132	1,55	0,80
CF-1,5-600	1,5	600	1497	1403	94	1,27	0,94

$$SEV = (PRESS/n)^{1/2} \quad [1]$$

siendo el valor PRESS, Prediction Residual Error Sum of Squares

$$PRESS = \sum_i (c_i - \hat{c}_i)^2 \quad [2]$$

Donde c_i es el valor verdadero para la variable dependiente y \hat{c}_i el predicho por el modelo obtenido.

Resultados y discusión

Se hicieron los cálculos con los métodos PLS y PCR, hallando para la mayoría de casos, porcentajes bastante altos de la varianza total de las componentes encontradas. Las mejores aproximaciones entre los datos reales y estimados se dieron con el método PLS (Figuras 1, 2 y 3). En la Tabla 2 se muestran los errores SEV hallados para cada adsorbato y para cada método.

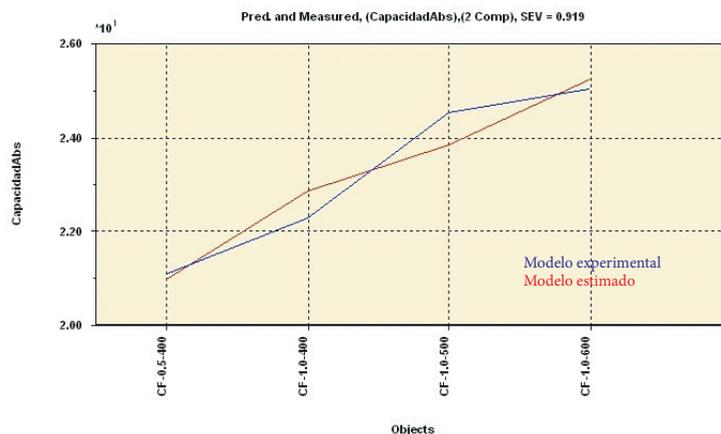


Figura 1. Comparación entre los valores reales y estimados para el caso del fenol

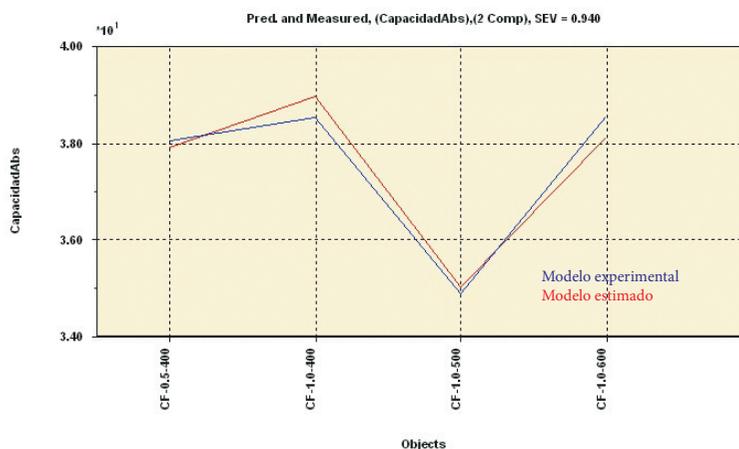


Figura 2. Comparación entre los valores reales y estimados para el caso del ácido benzoico

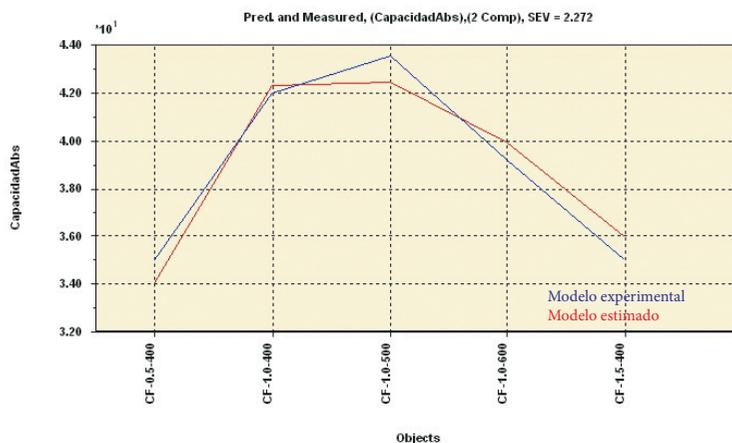


Figura 3. Comparación entre los valores reales y estimados para el caso del ácido salicílico

La Tabla 2 también muestra que, para los casos del ácido benzoico y salicílico, existe una diferencia considerable entre los errores, por lo que se decidió escoger el PLS como método de predicción de las variables que influyen más la adsorción de los compuestos aromáticos.

Análisis de la estimación

Para realizar la aplicación del modelo PLS a los datos obtenidos en el estudio realizado, se definieron las siguientes variables:

X_1 = Razón de Impregnación, X_2 = Temperatura de Activación, X_3 = Área Superficial, X_4 = Mesoporosidad, X_5 = Microporosidad, X_6 = Diámetro de poro, X_7 = Acidez.

Y = Capacidad de Adsorción para el adsorbato estudiado

De los cálculos hechos con el programa Sirius 6.5 se encontraron las ecuaciones de estimación que se presentan en la Tabla 3.

Según las ecuaciones de estimación realizadas, puede observarse que hay variables que actúan de manera negativa en el proceso de adsorción y otras, por el contrario, positivamente. Esto muestra a su vez que existen factores que actúan en contra de la adsorción, impidiendo que los adsorbatos queden retenidos en la superficie de carbón activado. En el presente estudio se han considerado factores del adsorbente, tanto de su proceso de elaboración como de las características resultantes de dicho proceso. Se puede observar que no necesariamente hay una correlación directa entre las primeras y las segundas variables, lo que indica que el proceso de adsorción es complicado, por lo que se deben considerar y estudiar todos los parámetros en conjunto. Los parámetros del adsorbente, en este caso del carbón activado, que afectan más la adsorción de cada compuesto aromático, se pueden encontrar en la Tabla 4.

Es necesario resaltar que la mayoría de variables corresponden a un proceso de fisiorción, solo la acidez superficial se encuentra también implicada en una adsorción química. De aquí se deduce que no solo el adsorbente y el conocimiento sobre éste son necesarios para definir la adsorción, sino también las condiciones del medio acuoso y de los adsorbatos.

De los resultados puede observarse que los errores que presenta el método PLS se encuentran dentro de un rango aceptable, por lo que se podría estimar con las ecuaciones encontradas la capacidad de adsorción para cualquiera de los adsorbatos estudiados.

En estudios anteriores (10,11), se determinó que la cinética de adsorción de los compuestos aromáticos (fenol, ácido benzoico y ácido salicílico) era de pseudo segundo orden, esto indicaba que el proceso podría ser una quimisorción y estarían interviniendo los grupos funcionales de la superficie de carbón activado. Con este estudio se complementan los resultados obtenidos antes, ya que uno de los factores que afectan más la adsorción del ácido salicílico (el cual presentaba mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden) es la acidez superficial. La acidez superficial, según el método PLS, afecta negativamente a la adsorción de este compuesto aromático, lo que indica que este adsorbato interacciona más con el "bulk" del carbón activado. Entonces, cuando aumentan los grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado, disminuye la adsorción del ácido salicílico o viceversa.

Así, para el fenol y el ácido benzoico, también intervienen factores físicos, dado que resulta relevante la porosidad. En el caso del fenol, el cual es el adsorbato de menor tamaño de los tres, la microporosidad es la que predomina. En cambio, para el ácido benzoico, siendo este de tamaño mediano, la mesoporosidad es la que afecta más el proceso de adsorción.

Para comprender mejor los posibles mecanismos que se estarían dando en la adsorción, al no estar afectada por un único tipo de fuerzas o interacciones (13), se deben considerar también las fuerzas dispersivas

Tabla 2. Errores de los métodos de análisis multivariado

Adsorbato	PLS (SEV)	PCR (SEV)
Fenol	0,919	0,948
Ácido benzoico	0,940	2,305
Ácido salicílico	2,272	3,581

Tabla 3. Estimación de la capacidad de adsorción de los compuestos aromáticos

Adsorbato	Ecuaciones de Estimación
Fenol	$18,840 + 2,738 \cdot X_1 + 0,006 \cdot X_2 - 0,001 \cdot X_3 - 0,001 \cdot X_5 - 0,044 \cdot X_4 + 1,254 \cdot X_6 - 0,686 \cdot X_7$
Ácido benzoico	$14,985 + 0,348 \cdot X_1 + 0,003 \cdot X_2 + 0,008 \cdot X_3 + 0,009 \cdot X_5 - 0,054 \cdot X_4 - 0,063 \cdot X_6 + 1,672 \cdot X_7$
Ácido salicílico	$50,077 - 0,003 \cdot X_2 - 0,006 \cdot X_3 + 0,003 \cdot X_5 - 0,017 \cdot X_4 + 3,110 \cdot X_6 - 13,369 \cdot X_7$

Tabla 4. Parámetros que influyen la adsorción de los compuestos aromáticos

Adsorbato	Factores que predominan
Fenol	Temperatura de activación, área superficial y microporosidad
Ácido benzoico	Área superficial y porosidad
Ácido salicílico	Mesoporosidad, Diámetro de poro y acidez

o fuerzas de London, como fuerzas competitivas y/o cooperativas en la adsorción frente a la quimisorción. Los resultados demuestran que estas fuerzas podrían intervenir también.

El ácido salicílico es el adsorbato de mayor peso y menor solubilidad en agua (por su mayor apolaridad) y es el que tiene valores más elevados en la capacidad máxima de adsorción. Luego, le sigue el ácido benzoico (en peso y apolaridad) y es el que se encuentra en segundo lugar de adsorción. Para estos dos adsorbatos les corresponderían en su interacción con el carbón activado fuerzas dipolo instantáneo-dipolo inducido, y tanto el peso (14) como su apolaridad estarían indicando que prefieren la superficie del carbón activado frente a encontrarse en solución, por lo que su tendencia a adsorberse se incrementa.

El fenol, por su menor peso y mayor polaridad, prefiere estar en solución acuosa, interaccionando posiblemente, el grupo hidroxilo de este con el agua. De los resultados encontrados con el análisis multivariado se observa que los factores que afectan la adsorción del fenol son la temperatura, el área superficial y microporosidad.

La adsorción del fenol, según resultados experimentales y del PLS, se favorece con la temperatura, pero muy poco, por lo que también podría darse una repulsión del anillo aromático del fenol con la superficie de carbón activado, donde las fuerzas dispersivas se desfavorecerían (10,11). Asimismo, se daría una competencia entre la temperatura de activación y el área superficial. Es sabido que cualquier adsorbato ve beneficiada su adsorción con una mayor área superficial (en este caso un material con microporosidad elevada), permitiendo ésta la difusión del adsorbato a los sitios activos del adsorbente. Siendo el fenol un compuesto aromático de menor tamaño puede difundirse mejor por los microporos del material, por ello la microporosidad es uno de los factores influyentes en su adsorción. La temperatura de adsorción, por su lado, proporciona más grupos funcionales a la superficie del carbón activado, haciendo que el grupo hidroxilo de fenol pueda tener una interacción de puente de hidrógeno con estos grupos superficiales, disminuyendo la densidad electrónica del anillo aromático y con ello, dándose una mayor adsorción.

Conclusiones

El método PLS mostró mejores resultados que el PCR, por eso fue elegido para determinar las ecuaciones de estimación y evaluar los factores que influyen la adsorción. Las relaciones lineales construidas haciendo uso del modelo PLS muestran un buen ajuste de los resultados experimentales, encontrándose coeficientes de variación aceptables de: 2,5% (ácido benzoico), 5,4% (ácido salicílico) y 4,1% (fenol). No existe una única característica fisicoquímica del adsorbente que predomine en la adsorción de los tres adsorbatos. Se da una adsorción competitiva del tipo químico y físico, en este último estarían interviniendo fuerzas dispersivas, por lo que no se puede señalar que la adsorción sea únicamente de un tipo.

Referencias

- Guadayol, J.M.; Caixach, J.; Ribé, J.; Cabanas, J.; Rivera, J. Extraction, separation and identification of volatile organic compounds from paprika oleoresin (Spanish Type). *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45* (5), 1868-1872. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf960266i>
- Park, H.; Vecitis, C.; Hoffmann, M.R. Electrochemical water splitting coupled with organic compound oxidation: The role of active chlorine species. *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 7935-7945. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp810331w>
- Williams, M.E.; Hestekin, J.A.; Smothers, C.N.; Bhattacharyya, D. Separation of organic pollutants by reverse osmosis and nanofiltration membranes: mathematical models and experimental verification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38* (10), 3683-3695. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie990140l>
- Khenniche, L.; Aissani, F. Preparation and characterization of carbons from coffee residue: Adsorption of salicylic acid on the prepared carbons. *J. Chem. Eng. Data.* **2010**, *55*, 728-734. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jc900426a>
- Fernandez, E.; Hugi-Cleary, D.; Lopez-Ramon, M.; Stoeckli, F. Adsorption of phenol from dilute and concentrated aqueous solutions by activated carbons. *Langmuir.* **2003**, *19*, 9719-9723. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la030137d>
- Efremenko, I.; Sheintuch, M. Predicting solute adsorption on activated carbon: phenol. *Langmuir.* **2006**, *22*, 3614-3621. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/la052100u>
- Haghseresht, F.; Nouri, S.; Finnerty, J.J. and Lu, G.Q. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 10935-10943. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp025522a>
- Esbensen, K. H.; Guyot, D.; Westad, F.; Houmoller, L. P. *Multivariate data analysis-in practice: An introduction to multivariate data analysis and experimental design.* Multivariate Data Analysis, 2002.
- Lipp, M. Comparison of PLS, PCR and MLR for the quantitative determination of foreign oils and fats in butter fats of several European countries by their triglyceride composition. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* **1996**, *202*, 193-198. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01263539>
- Paredes-Doig, A. L. Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña. Tesis de Licenciatura. Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Octubre 2011.
- Paredes-Doig, A.L.; Sun-Kou, M.R.; Picasso-Escobar, G.; Lazo-Canana, J.C. A study of the adsorption of aromatic compounds using activated carbons prepared from chestnut shell. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2014**, *32* (2-3), 165-180. DOI: <http://dx.doi.org/10.1260/0263-6174.32.2-3.165>
- Rojas, J.M.; Bruns, R.E.; Serruya, H.; Bentes, M.H. Multivariate calibration of metal content using FTIR spectra of flour peelmescarp ashes of oenocarpus-jessenia complex fruits. Lima, 15 de Agosto 2015. http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/II/2/2.2.21.pdf
- Giraldo, L.; Moreno, J.C. Caracterización del proceso de adsorción de 3-cloro fenol desde solución acuosa sobre carbón activado por calorimetría de inmersión. *Quím. Nova.* **2009**, *32* (7). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000700018>
- Leyva, R.; Mendoza, J.; Guerrero, R. Adsorción de hidrocarburos aromáticos en solución acuosa en carbón activado. Efecto del grupo sustituyente. *Tecnol. Ciencia.* **1987**, *2* (1), 31-35.

Article citation:

Paredes-Doig, A. L; Sun-Kou, M. R.; Doig, M. E.; Comina, G. Empleo de algoritmos matemáticos para la evaluación de la influencia de los parámetros fisicoquímicos que afectan la adsorción de compuestos aromáticos sobre carbón activado. *Rev. Colomb. Quím.* **2015**, *44* (3), 25-29. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v44n3.55607>