

Adsorption of phenol from aqueous solution by activated carbons derived from cherry stones

Adsorción de fenol en disolución acuosa sobre carbones activados obtenidos a partir de huesos de cereza

P.M. Álvarez¹, J. Jaramillo¹, V. Gómez-Serrano²

¹ Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Universidad de Extremadura, Avda Elvas S/N, Badajoz, España.

² Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Extremadura, Avda Elvas S/N, Badajoz, España.

*Corresponding author: pmalvare@unex.es

Resumen

En este trabajo se han preparado carbones activados mediante activación física (con aire, dióxido de carbono y vapor de agua) a partir de huesos de cereza. Los carbones activados se han caracterizado desde el punto de vista textural (adsorción de nitrógeno a 77 K y porosimetría de mercurio) y químico (grupos superficiales de oxígeno y punto de carga cero). Las muestras preparadas se han empleado para adsorber fenol en disolución, mostrando mayor capacidad de adsorción a medida que lo hace la superficie específica y microporosidad. No obstante, la adsorción química de fenol se vio favorecida por la presencia de grupos superficiales de oxígeno en el carbón. Los carbones preparados con dióxido de carbono y vapor de agua mostraron una capacidad de adsorción de fenol comparable a la del carbón comercial Filtrasorb-400.

Abstract

Samples of activated carbon were obtained by physical activation (air, carbon dioxide and steam as activating agents) of cherry stones. Activated carbon samples were characterized from the textural (nitrogen adsorption at 77 K and mercury porosimetry) and surface chemistry (surface oxygen groups and point of zero charge) points of view. Samples were used to adsorb phenol from aqueous solution, showing that phenol uptake was related to the surface area and microporosity. Nevertheless, chemisorption of phenol was favoured by surface oxygen groups. Samples activated in CO₂ and steam showed phenol adsorption capacities close to that of Filtrasorb-400, a well-known commercial activated carbon.

1. Introducción

La creciente demanda de carbón activado y las regulaciones medioambientales y de fomento del aprovechamiento de la biomasa han despertado un gran interés en el uso de residuos vegetales como precursores de carbones activados [1]. Entre estos residuos, el hueso de cereza ha sido objeto de varios trabajos de investigación encaminados a la preparación de carbones activados por diferentes métodos de activación física y química [e.g. 2-5]. En general, a partir de este material lignocelulósico se han obtenido carbones activados que presentan alta superficie, microporosidad, bajo contenido en impurezas y una capacidad de adsorción, en algunos casos, comparable a la de carbones activados comerciales [2,6].

La adsorción de fenol en carbón activado es uno de los procesos de adsorción en fase acuosa más

ampliamente estudiado. Así, es habitual referir la capacidad de adsorción de un carbón activado a la molécula de fenol (índice de adsorción de fenol). Otros compuestos fenólicos tales como fenoles sustituidos con halógenos, ácidos fenólicos, polifenoles, etc. también han sido objeto de numerosas investigaciones [7]. Así, en la bibliografía se pueden encontrar muchas publicaciones que reflejan la elevada afinidad que muestran diferentes carbones activados, comerciales y preparados en el laboratorio, por compuestos fenólicos en fase acuosa. Sin embargo, a pesar de disponer de amplia información acerca del proceso de adsorción de fenol, el mecanismo específico por el que transcurre es bastante ambiguo [8]. En general, se acepta que la estructura porosa y la química superficial del carbón, la concentración y naturaleza del compuesto fenólico (solubilidad, pK_a, grupos funcionales presentes, polaridad y tamaño molecular) así como el pH y la fuerza iónica de la disolución, juegan un papel fundamental sobre el modo en que transcurre la adsorción [9]. Además, se ha observado que la presencia o ausencia de oxígeno disuelto también afecta al mecanismo de adsorción [10]. Así, los compuestos fenólicos pueden adsorberse en carbón activado a través de la acción simultánea de mecanismos físicos y químicos, como los mostrados en la Figura 1 [11].

De acuerdo con la Figura 1, el fenol se puede adsorber: i) físicamente mediante interacciones hidrofóbicas (fuerzas de dispersión $\pi-\pi$) de forma reversible ($A \leftrightarrow B$); ii) mediante reacción química del fenol con grupos funcionales del carbón ($A \rightarrow C$). El compuesto fenólico quimisorbido puede simplemente ocupar el centro de adsorción (C) o convertirse en un nuevo centro para la reacción de una nueva molécula de fenol (D). Las moléculas de fenol adsorbidas físicamente también pueden sufrir polimerización. Los polímeros productos de esta reacción pueden quedar retenidos físicamente en la estructura de poros del carbón activado (E), en cuyo caso pueden desorberse parcialmente hasta la fase acuosa (F), o permanecer quimisorbidos al carbón (G).

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad para adsorber fenol de carbones activados preparados a partir de hueso de cereza por métodos de activación física. Se estudia la influencia del método de activación y se discuten los mecanismos de adsorción física y química.

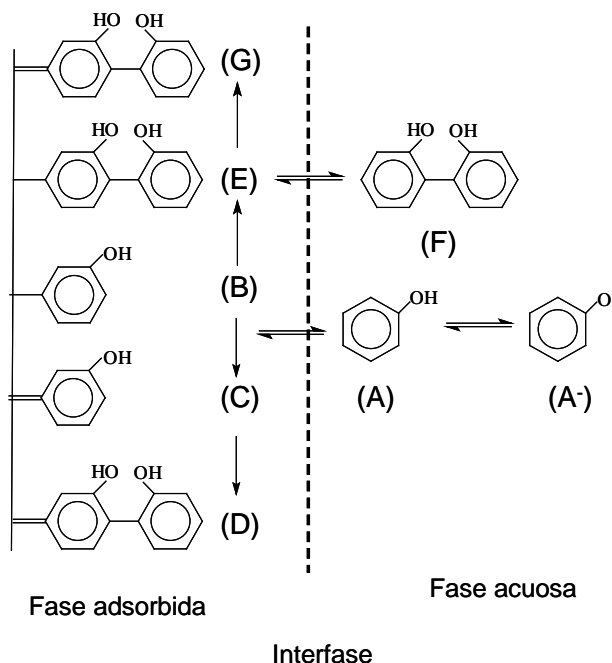


Figura 1. Diferentes mecanismos de adsorción de fenol en carbón activado.

Figure 1. Various mechanisms of phenol adsorption onto activated carbon.

2. Materiales y métodos experimentales

2.1 Preparación y caracterización de carbones activados

Los huesos de cereza utilizados en este trabajo fueron facilitados por la Agrupación de Cooperativas del Valle del Jerte (Valdeastillas, Cáceres). A su llegada al laboratorio, se procedió al lavado, secado, molienda y clasificación por tamaños de los mismos, seleccionando para este trabajo aquella fracción de tamaños comprendidos entre 1 y 2 mm. A partir de huesos de cereza, se prepararon muestras de carbón activado mediante activación física en dos etapas (carbonización en atmósfera de nitrógeno

seguida de gasificación en aire, dióxido de carbono o vapor de agua) y en una etapa (activación directa en vapor de agua). Las muestras de carbón activado preparadas fueron las indicadas en la Tabla 1.

Además de los carbones activados preparados a partir de huesos de cereza, en este trabajo se empleó el carbón activado comercial Filtrasorb 400 (Calgon Corp.) con fines comparativos.

La caracterización de la estructura porosa de los carbones activados se llevó a cabo empleando las técnicas de adsorción de nitrógeno a 77 K (Autosorb-1, Quantachrome) y porosimetría de mercurio (Autoscan-60, Quantachrome). Se emplearon los métodos BET y t para evaluar la superficie específica y el volumen de microporos. El volumen de mesoporos y macroporos se determinó a partir de los datos de intrusión de mercurio. La superficie química de las muestras de carbones activados se caracterizó mediante la determinación de grupos superficiales de oxígeno (GSO) ácidos y básicos y del punto de carga cero (PCZ) mediante los métodos de Boehm y Noh y Schawrz, respectivamente [12,13]. En la Tabla 2 se presentan los resultados de la caracterización de los carbones activados.

2.2 Isotermas de adsorción

Para obtener las isotermas de adsorción de fenol, se comenzaba pesando la cantidad adecuada de compuesto fenol con una precisión de 0,1 mg y se disolvía en agua ultrapura (Milli-Q, Millipore), previamente ajustada a pH 5 con HNO₃, hasta completar 1 L de disolución. A continuación, se disponían 20 mL de esta disolución en varios tubos de ensayo de vidrio de 30 mL de capacidad a los cuales se añadía una cantidad de carbón activado comprendida entre 0 y 500 mg. Los tubos se cerraban con su tapón roscado y se colocaban en gradillas situándose éstas en un baño termostático JP Selecta modelo Unitronic-Orbital, que se programaba a 25°C con una velocidad de agitación de 50 vaivenes/min. El control de la temperatura y agitación se mantenía

Tabla 1. Muestras de carbón activado preparadas a partir de hueso de cereza.

Table 1. Activated carbon samples derived from cherry stones

Muestra	Tª carbonización	Agente activante	Tª activación	Tiempo de activación
A-400-3	600°C	Aire	400°C	3 h
C-850-1	900°C	CO ₂	850°C	1 h
C-850-2	900°C	CO ₂	850°C	1 h
C-850-3	900°C	CO ₂	850°C	1 h
H-850-3	900°C	Vapor de agua	850°C	3 h
H*-800-3	-	Vapor de agua	800°C	3 h

Tabla 2. Caracterización de los carbones activados usados en este trabajo.

Table 2. Characterisation of the activated carbon samples used in this work.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{mi} (cm ³ /g)	V _{me} (cm ³ /g)	V _{ma} (cm ³ /g)	GSO ácidos (µeq/g)	GSO básicos (µeq/g)	PCZ
A-400-3	508	0,231	0,038	0,285	171	158	5,7
C-850-1	386	0,187	0,049	0,305	124	347	8,1
C-850-2	604	0,299	0,055	0,341	138	385	8,8
C-850-3	731	0,347	0,075	0,406	156	420	9,1
H-850-3	901	0,383	0,134	0,473	92	369	9,8
H*-800-3	771	0,336	0,113	0,438	106	225	8,9
F-400	866	0,350	0,166	0,319	207	540	8,9

durante 7 días, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción de fenol. Una vez transcurrido el tiempo de contacto programado, se reajustaba el pH y se tomaban muestras de cada tubo de ensayo y se filtraban a través de membranas filtrantes de 0,45 μm de tamaño de poro. Los filtrados se analizaban mediante espectrofotometría de absorción UV-visible. La concentración en la fase adsorbida se determinaba aplicando el siguiente balance de materia:

$$n_F = \frac{V}{M} (C_{0,F} - C_F) \quad (1)$$

donde n_F es la concentración de fenol en la fase adsorbida; V es el volumen de disolución; M es la masa de carbón activado empleada; $C_{0,F}$ y C_F son las concentraciones inicial y final de fenol en la disolución.

2.3 Análisis de fenol en disolución

El análisis de la concentración de fenol en disolución acuosa se efectuó mediante espectrofotometría UV-visible en un equipo Spectronic Helios α utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico y agua ultrapura como referencia. La longitud de onda de detección seleccionada fue de 270 nm. Se prepararon varias disoluciones acuosas patrón de fenol compuesto en el intervalo de concentraciones 0-100 mg/L, construyendo una recta de calibrado con el conjunto de medidas fotométricas. Las muestras acuosas a analizar se diluían con agua ultrapura empleando un factor de dilución adecuado para que la concentración resultante de fenol estuviese incluida en los márgenes de validez de las rectas de calibrado (0-100 mg/L). A continuación se efectuaba la medida de la absorbancia y se calculaba la concentración buscada teniendo en cuenta el coeficiente de absorptividad, el camino óptico (1 cm) y el factor de dilución.

2.4 Análisis de fenol adsorbido físicamente

Como se ha indicado anteriormente, la adsorción de fenol en carbón activado puede suceder por varios mecanismos. En general, cuando el mecanismo es de tipo físico, el fenol se desorbe térmicamente en un intervalo de temperaturas próximo a su temperatura de ebullición. Por otra parte, si el fenol se quimisorbe las fuerzas de adsorción son mayores por lo se descompone en productos gaseosos a temperaturas notablemente más altas que la de ebullición [14]. Basándose en ello, es posible distinguir cuantitativamente entre las cantidades de fenol físisorbido y quimisorbido en un carbón activado mediante análisis térmico. En la Figura 2 se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas DTG obtenidos en el análisis térmico de un carbón activado virgen y saturado con fenol. En el termograma del carbón activado sin compuesto adsorbido se aprecian leves efectos térmicos asociables al desprendimiento de varios grupos superficiales de oxígeno. En el termograma del carbón saturado se observan picos más intensos debidos a la descomposición térmica del fenol adsorbido. El primer efecto térmico, asignable al material adsorbido físicamente, aparece a centrado a 150°C. El resto de efectos, que aparecen a mayor temperatura, son debidos principalmente a la descomposición del adsorbato quimisorbido.

En base a los resultados mostrados en la Figura 2, el análisis de fenol adsorbido físicamente se efectuaba en un equipo Mettler TA-3000 provisto de una termobalanza TG-50. El procedimiento analítico comenzaba pesando con precisión aproximadamente 100 mg de la muestra a analizar previamente secado en estufa a 80°C durante 24 h para retirar la humedad.

La muestra se introducía en el portamuestras de la termobalanza que previamente había sido calibrada. A continuación se hacía pasar un flujo de 200 mL/min de nitrógeno y se conectaba el sistema de calefacción programado para calentar a una velocidad de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 350°C. Al mismo tiempo se efectuaba un análisis, en las mismas condiciones, con una muestra de carbón activado virgen (sin compuesto fenólico adsorbido). Una vez registrados los termogramas, se integraba el pico de la curva DTG correspondiente al primer efecto térmico del análisis del carbón saturado y se restaba el área bajo la curva del ensayo en blanco (carbón sin compuesto adsorbido), estimándose así la masa de compuesto fenólico que se encontraba adsorbido físicamente en el carbón, m_F . Si m (mg) es la masa de muestra empleada en el análisis y n_i (mg/g) la cantidad de fenol adsorbido por gramo de carbón, las concentraciones de fenol adsorbido físicamente, n_{Fi} (mg/g), y químicamente, n_{Qi} (mg/g), se pueden calcular mediante las expresiones (2) y (3):

$$n_{Fi} = \frac{m_F \cdot (1 + n_i)}{m} \quad (2)$$

$$n_{Qi} = n_i - n_{Fi} \quad (3)$$

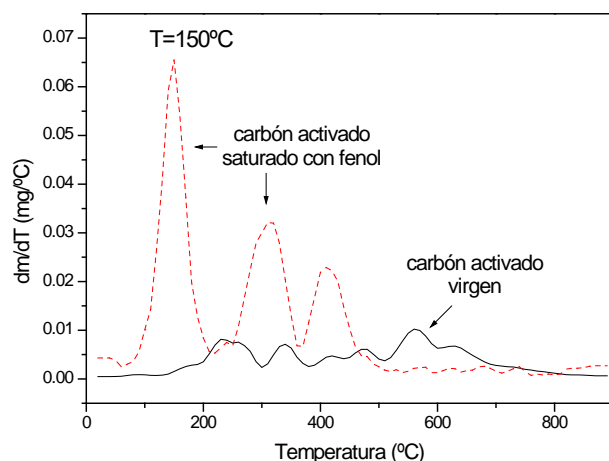


Figura 2. Diagramas DTG de muestras de un carbón activado virgen y saturado con fenol

Figure 2. DTG plots of virgin and phenol loaded activated carbon samples.

3. Resultados y discusión

El objetivo de este estudio es conocer la capacidad de adsorción de los carbones preparados a partir de hueso de cereza. La discusión de resultados acerca de la capacidad de adsorción se ha efectuado bajo un criterio de comparación con la que presenta el carbón activado comercial Filtrasorb 400 (F-400). Se trata de un carbón activado granular con un tamaño de partícula medio de 1 mm, fabricado a partir de carbón bituminoso mediante activación física empleando

vapor de agua. Es un material de uso muy difundido en la eliminación de contaminantes del agua tales como sustancias húmicas, pesticidas y compuestos fenólicos. En un trabajo previo [15] se han obtenido las isotermas de adsorción de fenol sobre F-400 observándose que se ajustan con bastante precisión al modelo de adsorción de Freundlich:

$$n_e = K_F \cdot C_e^n \quad (4)$$

donde n_e y C_e son las concentraciones en equilibrio en la fase sólida y líquida, respectivamente y K_F y n son las constantes del modelo. Para éstas se encontraron valores de $K_F=245 \text{ (mg/g)} \cdot \text{(L/mg)}^{0,344}$ y $n=0,344$ [15].

El índice de adsorción de fenol, relativo al carbón activado F-400, IA_F , se ha definido mediante la expresión (5):

$$IA_F = \frac{100}{NP} \sum_{j=1}^{NP} \frac{n_j}{\left[K_F \cdot C_j^n \right]_{F400}} \quad (5)$$

donde NP es el número de datos que definen la isoterma de adsorción de fenol en el carbón activado; C_j y n_j la concentración de fenol en disolución y adsorbida para cada dato de equilibrio j ; y K_F y n los parámetros del modelo de Freundlich para la adsorción de fenol en el carbón activado F-400. De esta manera, el carbón empleado como referencia (F-400) tendrá un índice de adsorción de fenol de 100.

En la Figura 3 se presentan gráficamente las isotermas de adsorción de fenol a 25°C y pH 5 en carbones activados preparados mediante diferentes métodos de activación. Se puede observar que todas las curvas isotermas responden a la tipología L de Giles y favorable de Manes y Hofer. También a simple vista, por la posición relativa de las curvas isotermas, se deduce que la capacidad de adsorción sigue el orden creciente siguiente: A-400-3 < C-850-3 < H-850-3 < H*-800-3. Es decir, los carbones activados con

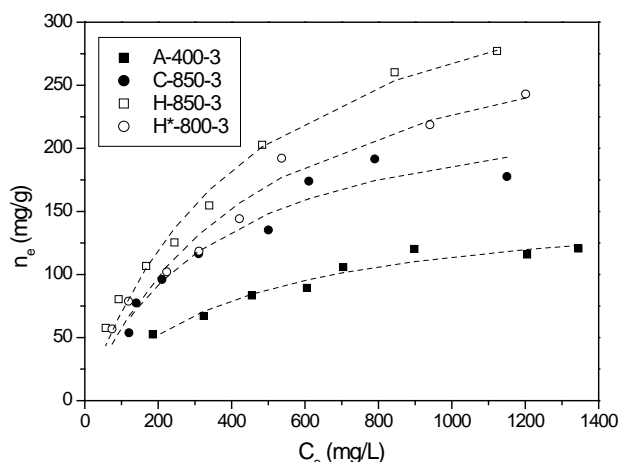


Figura 3. Isotermas de adsorción de fenol a 25°C y pH 5 en varios carbones activados preparados a partir de hueso de cereza por activación física con aire (A-400-3) y dióxido de carbono (C-850-3) y vapor de agua (H-850-3 y H*-800-3).

Figure 3. Phenol adsorption isotherms at 25°C and pH 5 of some activated carbon samples prepared from cherry stones by physical activation in air (A-400-3), carbon dioxide (C-850-3) and steam (H-850-3 y H*-800-3).

vapor de agua son los mejores para adsorber fenol. Este resultado es, en principio, lógico atendiendo a las superficies específicas de los materiales.

Si se compara la capacidad de adsorción de los carbones activados preparados a partir de hueso de cereza con la de F-400, por aplicación de la ecuación (5) se obtienen los siguientes índices: 44,4 (A-400-3) < 69,3 (C-850-3) < 78,4 (H*-800-3) < 90,1 (H-850-3). De acuerdo con ello, se puede decir que, empleando vapor de agua como agente activante, es posible preparar, a partir de hueso de cereza, carbones activados con una capacidad adsorbente (hacia el fenol) algo inferior, pero próxima, a la del producto comercial.

Para examinar si la adsorción de fenol ocurría principalmente por mecanismos físicos o químicos se obtuvieron las isotermas de fisorción y quimisorción de fenol para los carbones C-850-3 y H-850-3 (Figura 4).

Los resultados de la Figura 4 muestran claramente que la fisorción es dominante en el carbón activado H-850-3, mientras que en el carbón C-850-3 el fenol se retiene en la superficie mayoritariamente a través de enlaces químicos. Estos resultados conducen a pensar que la química superficial de los carbones activados juega un papel muy importante en el proceso de adsorción de fenol. Según puede verse en la Tabla 2, el carbón activado preparado con vapor de agua (H-850-3) posee una concentración de GSO, tanto ácidos como básicos, bastante más baja que el carbón activado en dióxido de carbono (C-850-3). Los grupos ácidos, por una parte, debilitan las fuerzas de dispersión por localización de los electrones de los anillos aromáticos de la capa de grafeno [16]. Por otra, pueden verse implicados en varios mecanismos de reacción con el fenol tales como enlaces de hidrógeno con el grupo OH del fenol [17] o formación de complejos dador-aceptor [18]. En cuanto a ciertos GSO básicos (estructuras tipo pirona y cromeno), parecen ser los principales catalizadores de la adsorción irreversible por oxidación con oxígeno y polimerización del fenol en la superficie del carbón [10]. En relación con

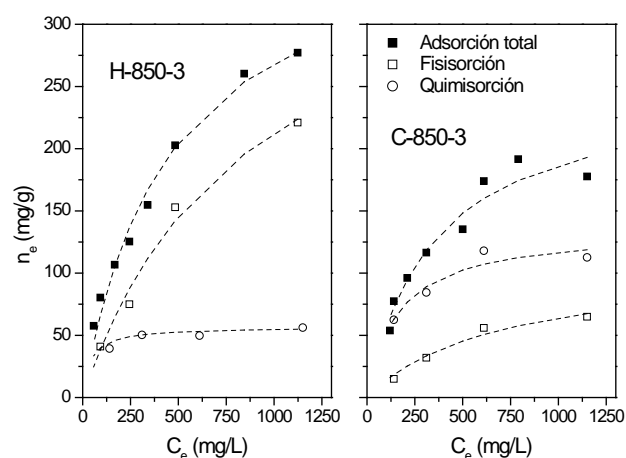


Figura 4. Isotermas de adsorción total, adsorción física y adsorción química de fenol a 25°C y pH 5 en los carbones activados H-850-3 y C-850-3.

Figure 4. Phenol adsorption (total, physical adsorption and chemical adsorption) isotherms at 25°C and pH 5 on activated carbons H-850-3 y C-850-3.

esto último, es interesante mencionar que en las disoluciones de fenol en contacto con los carbones H-850-3 y C-850-3, especialmente con el último, mostraban coloración marrón tras varios días de contacto en el baño isotérmico. Aunque no se realizó la identificación de los productos, la coloración es con toda seguridad debida a productos poliméricos que no quedan retenidos en el carbón, según se ha esquematizado en la Figura 1.

4. Conclusiones

Los carbones activados preparados en este trabajo mediante activación física, en una o dos etapas, de huesos de cereza tienen unas propiedades texturales y una capacidad de adsorción de fenol comparables a las del carbón activado comercial Filtrasorb-400. De los métodos de activación empleados aquellos en los que se empleó vapor de agua como agente activante dieron lugar a los carbones activados con una superficie porosa más desarrollada y mayor capacidad para adsorber fenol físicamente. Por otra parte, la muestra de carbón activado preparada con dióxido de carbono tiene una superficie química con una mayor concentración de grupos superficiales de oxígeno que favorecen la quimisorción de fenol.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Junta de Extremadura la financiación de este trabajo a través del proyecto PDT08-A012.

6. Bibliografía

- [1] Yahya MA, Al-Qodah Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015; 46: 218-235.
- [2] Lussier MG, Shull JC, Mille, DJ. Activated carbon from cherry stones. *Carbon.* 1994; 32(8): 1493-1498.
- [3] Olivares-Marín M, Fernández-González C, Macías-García A, Gómez-Serrano V. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with $ZnCl_2$. *Appl. Surf. Sci.* 2006; 252(17):5967-5971.
- [4] Olivares-Marín M, Fernández-González C, Macías-García A, Gómez-Serrano V. Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid. *Energ. Fuel.* 2007; 21(5): 2942-2949.
- [5] Nowicki P, Kazmierczak J, Pietrzak R. Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technol.* 2014; 269: 312-319
- [6] Beker U, Ganbold B, Dertli H. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Convers. Manage.* 2010; 51(2):235-240.
- [7] Dąbrowski A, Podkościelny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. *Chemosphere.* 2005; 58(8):1049-1070.
- [8] Terzyk AP. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J. Colloid Interf. Sci.* 2003; 268(2):301-329.
- [9] Haghseresht F, Nouri S, Finnerty JJ, Lu GQ. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *J. Phys. Chem. B.* 2002; 106(42):10935-10943
- [10] Yan L, Deeter V, Lalley J, Medellin O, Kupferle MJ, Sorial GA. Effects of oligomerization phenomenon on dissolved organic matter removal kinetics on novel activated carbons. *J. Hazard. Mat.* 2014; 278(15):514-519
- [11] De Oliveira Pimenta AC, Kilduff JE. Oxidative coupling and the irreversible adsorption of phenol by graphite. *J.*

Colloid Interf. Sci. 2006; 293(2):278-289.

[12] Boehm HP. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon.* 1994; 32(5):759-769.

[13] Noh JS, Schwarz JA. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *J. Colloid Interf. Sci.* 1989; 130(1):157-164

[14] Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J, Joly JP, López-Ramón MV, Ferro-García MA, Carrasco-Marín F. Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols. *Carbon.* 1995; 33(10):1417-1423.

[15] Álvarez et al., 2005 Álvarez PM, García-Araya JF, Beltrán FJ, Masa FJ, Medina F. Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* 2005; 283(2):503-512.

[16] Salame II, Bandosz TJ. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2003; 264(2):307-312.

[17] Franz M, Arafat HA, Pinto NG. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon.* 2000; 38(13):1807-1819.

[18] Mattson JS, Mark HB, Malbin MD, Weber WJ, Crittenden JC. Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *J. Colloids Intef. Sci.* 1969; 31(1):116-130.