

# Preparación de carbón activado a partir de semilla de Eucalipto para la adsorción de compuestos fenólicos monosustituidos

N.G. Rincon<sup>1</sup>, Juan Carlos Moreno-Pirajan<sup>1</sup>, Liliana Giraldo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia <sup>2</sup>Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

*Preparation of activated carbon from seed Eucalyptus for adsorption of phenolic compounds monosubstituted*

*Preparació de carbó activat a partir de llavor d'Eucaliptus per l'adsorció de compostos fenòlics monosubstituïts*

Recibido: 25 de febrero de 2014; revisado: 6 de enero de 2015; aceptado: 29 de enero de 2015

## RESUMEN

Se preparan carbones activados, a partir de cáscara de eucalipto (*Eucalyptus globulus*), por activación química mediante impregnación con soluciones acuosas de dos agentes activantes; ácido sulfúrico y cloruro de zinc. Se guido se realizó un proceso de carbonización, a una temperatura de 550 °C, finalmente las muestras se lavan hasta pH constante y se guardan bajo atmosfera inerte. Para la caracterización de los carbones activados se emplearon diferentes técnicas; se evaluó el área superficial aparente y el volumen de microporos empleando fisisorción de nitrógeno, la muestra que mayor área superficial presentó fue la que se activó con cloruro de zinc con un valor de 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

La química superficial de los carbones activados se caracteriza por el método de Boehm, los valores de los contenidos de grupos ácidos y básicos totales son similares, lo que se confirma con los valores obtenidos para el pH<sub>pzc</sub>, aspecto relacionado con la naturaleza de los diferentes agentes activantes utilizados. Se empleó espectroscopia de infrarrojo para complementar la caracterización de la química superficial.

Los carbones activados se aplicaron en la adsorción de fenol, 4-clorofenol y 4-nitrofenol, compuestos altamente contaminantes, mostrando buenos resultados en la capacidad de adsorción de los carbones, con valores hasta de 200,0 mg g<sup>-1</sup>.

**Palabras clave:** Carbón activado, Fenol, 4-nitrofenol, 4-clorofenol, Adsorción, área superficial aparente, acidez y basicidad superficial.

## SUMMARY

Activated carbons from Eucalyptus shell (*Eucalyptus globulus*), by chemical activation with aqueous solutions of two activating agents, sulfuric acid and zinc chloride, were prepared. Followed by carbonization process at temperature of 550 °C, finally the samples were washed until

constant pH and kept under inert atmosphere. For the activated carbons characterization different techniques were used, the apparent surface area and micropore volume were obtained using nitrogen physisorption, the sample that higher surface area presented was activated with zinc chloride with a value of 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

The surface chemistry of the activated carbons was characterized by the Boehm method, the values of content of acidic and basic total groups are similar, which was confirmed with the values of pH<sub>pzc</sub> aspect of the nature of different activating agents used. Further employment infrared spectroscopy for a more complete characterization of the surface chemistry.

The characterization of the activated carbons was followed by its application in water purification. The carbons were tested in waters with highly polluting compounds like phenol, 4-chlorophenol and 4-nitrophenol. Those pollutants were adsorbed, showing good results in the adsorption capacity of the carbon, with values up to 200.0 mg g<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Adsorption, apparent surface area, activated carbon, phenol, 4-chlorophenol, 4-nitrophenol, Surface acidity and basicity.

## RESUM

Es preparen carbons activats, a partir de closca d'eucaliptus (*Eucalyptus globulus*), per activació química mitjançant impregnació amb solucions aquoses de dos agents activadors; àcid sulfúric i clorur de zinc. Tot seguit es realitzà un procés de carbonització, a una temperatura de 550°C. Finalment les mostres es renten fins a pH constant i es guarden sota atmosfera inerta. Per a la caracterització dels carbons activats es van emprar diferents tècniques; es va avaluar l'àrea superficial aparent i el volum de microporus emprant fisisorció de nitrogen; la mostra que major àrea superficial presentà va ser la que es va activar amb clorur de zinc amb un valor de 300 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

La química superficial dels carbons activats es caracteritza pel mètode de Boehm; els valors dels continguts de grups

àcids i bàsics totals són similars, el que es confirma amb els valors obtinguts pel pH<sub>pcc</sub>, aspecte relacionat amb la naturalesa dels diferents agents activadors utilitzats. Es va emprar espectroscòpia d'infraroig per complementar la caracterització de la química superficial.

Els carbons activats es van aplicar en l'adsorció de fenol, 4-clorofenol i 4-nitrofenol, compostos altament contaminants, mostrant bons resultats en la capacitat d'adsorció dels carbons, amb valors de fins a 200,0 mg g<sup>-1</sup>.

**Paraules clau:** Carbó activat; fenol; 4-nitrofenol; 4-clorofenol; adsorció; àrea superficial aparent; acidesa i basicitat superficial.

## INTRODUCCIÓN

El fenol y sus derivados se utilizan en un gran número de industrias como la farmacéutica y petroquímica, además en procesos donde se sintetiza: papel, madera, caucho, colorantes, plaguicidas, etc.<sup>(1)</sup>. Estos compuestos son considerados contaminantes prioritarios debido a su toxicidad sobre los organismos incluso a bajas concentraciones. Sus efectos negativos ambientales y en la salud han sido probados por la muerte de la vida acuática, la inhibición de las actividades normales de microorganismos y los efectos carcinógenos en animales<sup>(2)</sup>. En vista de la elevada toxicidad y escasa biodegradabilidad de los fenoles, es necesario retirarlos de las aguas residuales.

Varios procesos se utilizan para la remoción de fenoles disueltos en agua como: oxidación avanzada, filtración por membrana, degradación biológica, oxidación electroquímica, degradación fotocatalítica y la adsorción<sup>(3)</sup>. Entre estos la adsorción es el método más utilizado y el más versátil, ya que puede remover eficazmente muchos tipos de contaminantes<sup>(1,2)</sup>.

Como adsorbente se usa el carbón activado debido a su estabilidad mecánica, alta capacidad de adsorción y rápida velocidad de adsorción<sup>(5)</sup>. Industrialmente se obtienen carbones activados a partir de material lignocelulósico debido al bajo costo y a la abundancia de este tipo de materiales en la naturaleza. Estos precursores permiten la obtención de carbones activados con variedad de tamaños y distribuciones de poro, variando las condiciones de preparación tales como temperaturas y tiempos de activación<sup>(6)</sup>. Las propiedades finales de un carbón activado dependen del material precursor, debido a que éste establece las características estructurales del carbón resultante; lo que se hace durante un proceso de activación es básicamente abrir poros que se han podido tapar por depósito de alquitranes pero respetando la estructura original del carbonizado del material de partida.

En este trabajo se utiliza como precursor cáscara de semilla de eucalipto (*Eucalyptus globulos*), este precursor lignocelulósico es de fácil disponibilidad y manejo, no tiene ningún costo ya que se encuentra disponible en parques y conviene su recolección ya que si se acumula cerca a fuentes hídricas, puede ocasionar sequedad en la zona, tiene bajo contenido de sustancias inorgánicas y alto contenido de carbono<sup>(7,8)</sup>. El carbón activado se preparó utilizando como agentes activantes soluciones de ácido sulfúrico y cloruro de zinc, para evaluar la capacidad de adsorción en compuestos altamente contaminantes como el fenol, 4-clorofenol y 4-nitrofenol

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de carbón activado

Se empleó el método de activación química, para la obtención de carbones activados, utilizando como agentes activantes soluciones de ácido sulfúrico y cloruro de zinc, se utilizó como precursor material lignocelulósico proveniente de la cáscara de semilla de eucalipto. Las semillas se secan a 90 °C durante 48 horas, se muelen y tamizan a un tamaño de 4 mm.

**Activación química:** el precursor, que se divide en varias porciones, se impregnó con soluciones de ácido sulfúrico al 10 y 28 % v/v y cloruro de zinc al 10 y 25 % m/v en relación de agente activante y precursor 2:1, manteniendo agitación constante. Posteriormente las muestras fueron pirolizadas en un horno horizontal a una temperatura final de 550 °C bajo un flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> y una velocidad del calentamiento lineal de 5 °C min<sup>-1</sup>, durante un tiempo de residencia de 2 horas.

Los carbones activados se denominan: ACA10 y ACA28 para los carbones activados con solución de ácido sulfúrico al 10 y 28 % respectivamente, y ACS10 y ACS25 para los carbones activados con soluciones al 10 y 25 % de cloruro de zinc. Los carbones activados obtenidos se lavaron con agua destilada hasta pH constante, se secaron y se almacenaron en recipientes plásticos en atmósfera inerte.

### Caracterización del carbón activado

**Área superficial y Volumen de Microporo:** la porosidad de los carbones activados se evaluó por adsorción física de nitrógeno a 77 K en un equipo convencional volumétrico, Autosorb 3B, Quantachrome<sup>(9)</sup>. El volumen de microporos se calculó utilizando el modelo de Dubinin-Radushkevich, y el área superficial aparente con el modelo de B.E.T.<sup>(9)</sup>.

**Titulación Boehm:** la acidez y basicidad total se determinaron mediante el método de Boehm. Se pesa aproximadamente 1 g de carbón activado y se pone en contacto con 50 mL de NaOH, o HCl 0,1 M, en recipientes herméticos durante cinco días, y posteriormente se titulan alícuotas de 10 mL de las soluciones con ácido o con base previamente estandarizadas<sup>(10)</sup>.

**pH en el punto de carga cero:** Se pesaron diferentes masas de carbón activado desde 0,10 g hasta 0,80 g en frascos ámbar y se pusieron en contacto con 25 mL de solución de NaCl 0,1M durante 48 horas a 25 °C mediante agitación constante, transcurrido el tiempo se mide el pH de equilibrio, se establece la relación entre el pH y la masa del sólido y se obtiene el pH en el punto de carga cero<sup>(11)</sup>.

**Espectroscopia Infrarrojo:** Se obtuvieron espectros FT-IR para determinar los grupos químicos superficiales de los carbones activados preparados. Los espectros fueron tomados en un equipo NicoletImpact 410 FT-IR con una celda de reflectancia difusa. La muestra se pulverizó y se conformó una pastilla con KBr<sup>(12)</sup>

### Isotermas de adsorción de fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol

Para determinar las isotermas de adsorción se colocan 0,5 g de carbón activado en frascos ámbar y 50 mL de las respectivas soluciones de fenol, 4-clorofenol y 4-nitrofenol a diferentes concentraciones (desde 50 hasta 1500 mgL<sup>-1</sup>). Las muestras se agitan mecánicamente y se mantienen a una temperatura de 25 °C por un periodo de 72 horas. La concentración en equilibrio del compuesto fenólico en las soluciones después de la adsorción se determina previa calibración en un equipo espectrofotométrico UV – Vis Milton Roy Co, Spectronic Genesis SN<sup>(13)</sup>.

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Raduskevich-Kaganer. El modelo de Langmuir se basa en asumir como homogénea la superficie del adsorbente, con idénticos sitios de adsorción, el cual se escribe de forma lineal como aparece en la ecuación 1<sup>(14)</sup>.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{KQ_{\max}} \quad (1)$$

En la cual  $C_e$  se refiere a la concentración de soluto en el equilibrio,  $Q_e$  es la masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente,  $Q_{\max}$  es la máxima cantidad de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente,  $K$  es la constante de la isoterma de adsorción de Langmuir relacionada con el calor de adsorción<sup>(14)</sup>.

El modelo de Freundlich, se aplica a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas. En la ecuación 2,  $K_f$  es la constante de la isoterma de Freundlich que se relaciona con la capacidad de adsorción,  $n$  es la intensidad de la adsorción<sup>(14)</sup>.

$$\ln Q_e = \ln K_f - \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

El modelo de Dubinin-Raduskevich-Kaganer se representa linealmente por la ecuación 3<sup>(13)</sup>.

$$\ln Q_e = \ln Q_{mDRK} - \left[ \frac{RT}{E_s} \ln \left( \frac{C_s}{C_e} \right) \right]^n \quad (3)$$

Para soluciones acuosas,  $RT \ln (C_s/C_e)$  el potencial termodinámico, donde  $C_s$  y  $C_e$  son las concentraciones de saturación y de equilibrio del adsorbato respectivamente,  $Q_e$  es la cantidad adsorbida,  $Q_{mDRK}$  representa la cantidad adsorbida del soluto en la monocapa;  $E_s$  es la energía característica del proceso, y  $n$  es un número entero que se relaciona con las variaciones de heterogeneidad del adsorbente microporoso, para este estudio es 4 dado que ajusta muy bien para electrolitos orgánicos en solución acuosa<sup>(15)</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de las muestras de carbón obtenidas. Área superficial aparente

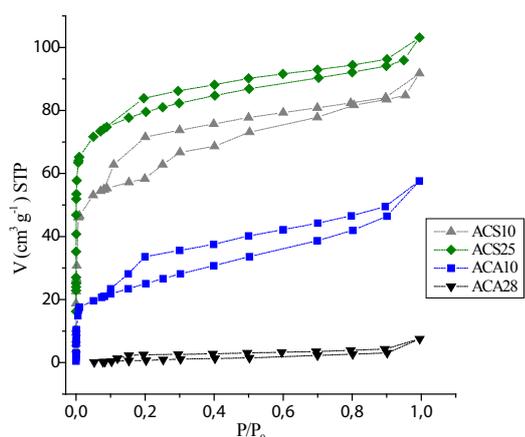


Figura 1. Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K, para las muestras de los carbones activados.

En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción de nitrógeno para los carbones activados, se puede observar que los carbones obtenidos, se ajustan a la isoterma tipo I de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, con un mayor volumen adsorbido a presiones relativas bajas, caracte-

rística de sólidos microporosos. La siguiente parte de la isoterma no es completamente lineal que indica la continuación del proceso de adsorción a presiones relativas altas debido a la presencia de mesoporosidad generada por el tipo de activación (6).

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos a partir de las isotermas de  $N_2$ , donde se presenta el área superficial SB.E.T., el volumen de microporos, mesoporos y volumen total y la energía característica del proceso.

Tabla 1 - Características texturales de los carbones activados

Carbón	$A_{B.E.T.}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Ecuación DR			
		$V_{\mu\text{poro}}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{\text{mesoporos}}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{\text{total}}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$E_0$ ( $kJ mol^{-1}$ )
ACA10	120	0,084	0,511	0,595	6,920
ACA28	70	0,002	0,008	0,011	2,301
ACS10	220	0,125	0,005	0,130	8,354
ACS25	300	0,139	0,007	0,146	10,946

En la Tabla 1, se muestra el área superficial aparente calculada por el modelo B.E.T., el volumen de microporos calculados por el modelo Dubinin-Radushevich, volumen de mesoporos y volumen total de poros. Los resultados muestran que las muestras activadas con ácido sulfúrico y cloruro de zinc a diferentes concentraciones presenta cambios apreciables en las características texturales de los materiales carbonosos. Se observa que las áreas superficiales aparentes son mayores para las muestras activadas con cloruro de zinc con valores de  $220 m^2 g^{-1}$  para la muestra ACS10 y  $300 m^2 g^{-1}$ , para la muestra ACS25, donde se comprueba que a mayores concentraciones de la sal aumenta el área superficial aparente, mientras que las muestras activadas con ácido sulfúrico presentan menores valores de 70 y  $120 m^2 g^{-1}$  para las muestras ACA28 y ACA10, respectivamente.

Los resultados de volumen de microporo muestran la misma tendencia para el conjunto de carbones activados el volumen de mesoporos aumenta para la muestra ACA10 con un valor de  $0,511 cm^3 g^{-1}$ , mientras que la muestra ACS10 presenta un valor más bajo de mesoporos con  $0,005 cm^3 g^{-1}$ , este comportamiento puede atribuirse a que el agente activante cloruro de zinc favorece el desarrollo de microporosidad. El valor de la energía característica  $E_0$ , también es mayor para las muestras activadas con la sal, aspecto directamente relacionado con la capacidad de fisiorción de nitrógeno y por tanto del área superficial aparente y volumen de microporos<sup>(16)</sup>.

### Química superficial

Titulación Boehm y pH en el punto de carga cero,  $pH_{PCC}$   
En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en la determinación de los sitios ácidos y básicos totales y el pH en el punto de carga cero para las muestras carbonosas.

Tabla 2. Caracterización de la química superficial de los carbones activados

Carbón	Acidez Total ( $meq g^{-1}$ )	Basicidad Total ( $meq g^{-1}$ )	$pH_{PCC}$
ACA10	0,116	0,110	6,5
ACA28	0,162	0,108	6,6
ACS10	0,057	0,178	6,9
ACS25	0,092	0,238	7,0

Los carbones sumergidos en NaOH, permiten determinar la concentración de sitios ácidos totales, encontrando que las muestras ACA10 y ACA28 contienen la mayor concentración de grupos ácidos totales con valores de 0,116 y 0,162 meq g<sup>-1</sup>, respectivamente, no obstante la diferencia entre acidez total y basicidad total no es apreciable lo que indica el carácter cercano a la neutralidad de los carbones activados preparados. El contenido de grupos ácidos para las muestras activadas con cloruro de zinc, aumenta con el aumento de la concentración del agente, dado que para la muestra ACS25 se obtuvo un valor de 0,092 meq g<sup>-1</sup>, mientras que para muestra ACS10 se obtuvo un valor de 0,057 meq g<sup>-1</sup>.

Los carbones sumergidos en HCl determinan la cantidad de sitios básicos totales, encontrando que las muestras activadas con cloruro de zinc presentan mayor concentración de estos, con un valor de 0,178 meq g<sup>-1</sup> para la muestra ACS10 y 0,238 meq g<sup>-1</sup> para la muestra ACS25, para las muestras activadas con ácido sulfúrico el valor de la cantidad de grupos básicos desciende con valores hasta de 0,108 y 0,110 meq g<sup>-1</sup>. Otro indicativo de la química superficial reportada es el pH en el punto de carga cero, el cual se presenta en la Tabla 2 que se encuentra en buen acuerdo con los resultados del contenido de grupos ácidos y básicos totales.

#### Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 2 se presentan los espectros FT-IR de los carbones activados obtenidos, para las muestras activadas con ZnCl<sub>2</sub> se observa a 3400 cm<sup>-1</sup> una banda ancha, de tensión atribuida a los grupos hidroxilo OH<sup>-</sup>, más pronunciada respecto a los carbones activados con el ácido, la banda que se presenta a 1600 cm<sup>-1</sup> es el resultado de anillos aromáticos o enlaces dobles carbono-carbono, la banda a los 1100 cm<sup>-1</sup> es representativa del enlace C-O, finalmente cerca a los 750 cm<sup>-1</sup> se evidencia un estiramiento C-Cl, presente posiblemente porque el sólido fue activado con cloruro de zinc y especies Cl pueden estar en la estructura del carbón<sup>(17)</sup>.

Para los espectros de los carbones activados obtenidos con ácido sulfúrico, se observa que a 3400 cm<sup>-1</sup> presenta una banda causada por las vibraciones de los enlaces H-O de los grupos hidroxilo OH<sup>-</sup>, pero esta es menos intensa respecto a los carbones activados con la sal, aspecto directamente relacionado con el menor contenido de grupos ácidos, la banda a los 1100 cm<sup>-1</sup> es representativa del enlace C-O. La absorción cerca de 1100-1000 cm<sup>-1</sup> indica la existencia de enlaces simples de C-O en ácidos carboxílicos, la banda presentada cerca de los 1400-1300 cm<sup>-1</sup>, es un estiramiento simétrico causada por el doble enlace S-H, causado por el agente activante que fue ácido sulfúrico<sup>(18)</sup>.

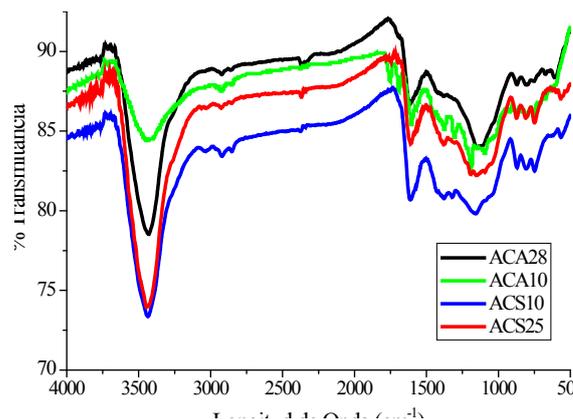


Figura 2. Espectros infrarrojos de los carbones activados

#### Adsorción de Compuestos Fenólicos

##### Isotermas de adsorción de fenol

En la Figura 3 se muestran las isotermas de adsorción de fenol en los carbones activados obtenidos.

En esta Figura se aprecia el comportamiento de las isotermas de adsorción de fenol en el rango de concentraciones entre 50 a 1500 mgL<sup>-1</sup> para los carbones activados obtenidos, para la muestra ACS10 el comportamiento es asintótico a altas concentraciones, lo que indica que ya está en el equilibrio, para la muestra ACS25 el comportamiento es ascendente como ocurre en las muestras ACA10 y ACA28 (13).

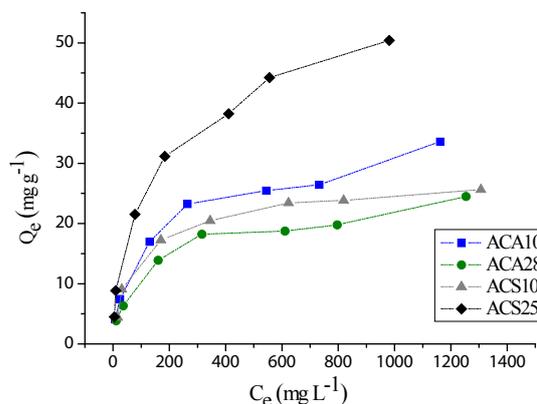


Figura 3. Isotermas de adsorción de fenol en los carbones activados.

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción se ajustaron con los modelos de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Raduskevich-Kaganer, los parámetros obtenidos de estos modelos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 - Parámetros de ajuste a las isotermas de adsorción de fenol de los modelos de Freundlich, Langmuir y DRK.

Carbón	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Raduskevich-Kaganer		
	Q <sub>máx</sub> mg g <sup>-1</sup>	K (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	kf (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>	Q <sub>m</sub> DRK	E <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>
ACA10	29,4	0,008	0,98	1,797	0,442	0,97	31,2	19,441	0,97
ACA28	21,7	0,008	0,98	1,645	0,387	0,97	22,2	17,783	0,97
ACS10	27,0	0,011	0,99	3,732	0,280	0,96	28,5	18,803	0,98
ACS25	55,5	0,010	0,98	2,849	0,436	0,97	48,5	19,441	0,98

Cuando se aplica el modelo de Langmuir, se observa que  $Q_{max}$  es mayor para la muestra ACS25, con un valor de 55,5  $mg\ g^{-1}$  lo que confirma que esta muestra presenta mayor capacidad de adsorción, la muestra que menor capacidad de adsorción presenta es la ACA28, aspecto relacionado con sus propiedades texturales, lo que comprueba que las muestras activadas químicamente con cloruro de zinc tienen mayor capacidad de adsorción que las activadas con ácido sulfúrico. El valor de la constante K es mayor para la muestra ACS25 y ACS10 demostrando mayor interacción energética en la interface adsorbato-adsorbente. Para el modelo de Freundlich, se observa que el valor de  $K_f$  es mayor para las muestras ACS10 y ACS25, con valores de 3,732 y 2,849  $mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$ , respectivamente, lo que supone que estas muestras tienen mayor capacidad de adsorción. En el valor de  $1/n$ , nuevamente se encuentra que el comportamiento antes mencionado para las muestras. El modelo de Dubinin-Raduskevich-Kaganer, presenta valores de cantidad adsorbida en la monocapa  $Q_{mDRK}$ , con comportamiento similar respecto el modelo de Langmuir, nuevamente la menor capacidad de adsorción la presenta la muestra ACA28 y la mayor capacidad la presenta la muestra ACS25. El valor de la energía característica  $E_s$  es mayor para las muestras activadas con cloruros de zinc, aspecto relacionado con la capacidad de adsorción, pues presenta mayor intensidad energética, la interface adsorbato-adsorbente <sup>(19)</sup>.

#### Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol

En la Figura 4 se muestran las isotermas de adsorción de 4-nitrofenol. Para las cuatro muestras el comportamiento de las isotermas sigue el modelo de Langmuir.

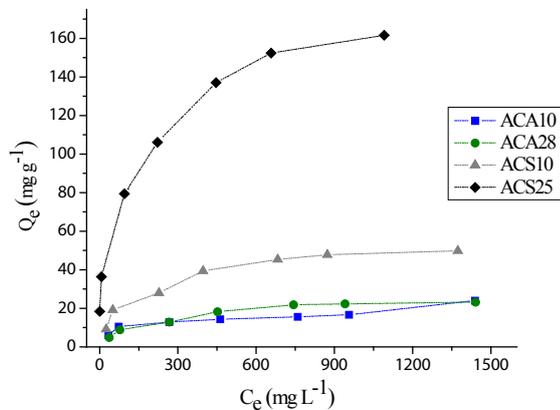


Figura 4. Isotermas de adsorción de 4-nitrofenol en los carbones activados.

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de 4-nitrofenol se ajustaron a los modelos de Freundlich, Langmuir y DRK los cuales se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 - Parámetros de ajuste a las isotermas de adsorción de 4-nitrofenol de los modelos de Freundlich, Langmuir y DRK.

Carbón	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Raduskevich-Kaganer		
	$Q_{max}$ $mg\ g^{-1}$	K $(L\ mg^{-1})$	$R^2$	$k_f (mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1})$	1/n	$R^2$	$Q_{mDRK}$	$E_s$	$R^2$
ACA10	17,5	0,014	0,99	4,923	0,175	0,99	15,1	9,765	0,96
ACA28	27,0	0,005	0,99	1,068	0,453	0,97	18,5	10,356	0,90
ACS10	55,0	0,007	0,99	5,590	0,312	0,96	45,4	11,365	0,98
ACS25	137,0	0,031	0,98	21,977	0,285	0,99	122,8	12,574	0,84

En el modelo de Freundlich, el valor de  $k_f$  es mayor para la muestra ACS25, con un valor de 21,977  $mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$ . Cuando se aplica el modelo de Langmuir, se observa que el valor de  $Q_{max}$  es mayor nuevamente para la muestra ACS25, lo que confirma que las muestras activadas químicamente con cloruro de zinc tienen mayor capacidad de adsorción que las activadas con ácido sulfúrico.

Cuando se aplica el modelo de DRK, se observa nuevamente consistencia entre  $Q_{mDRK}$  y  $Q_{max}$  modelo de Langmuir. El valor  $E_s$ , nuevamente es mayor para las muestras activadas con la sal, pero son menores que en la adsorción de fenol ya que este parámetro también esta relación con la solubilidad del compuesto <sup>(19)</sup>.

#### 3.2.3 Isotermas de adsorción de 4-clorofenol

El proceso de adsorción de 4-clorofenol desde las muestras de carbón obtenido se representa en la Figura 5. En esta Figura el comportamiento es ascendente para todas las muestras por tanto siguen el comportamiento descrito por el modelo Freundlich.

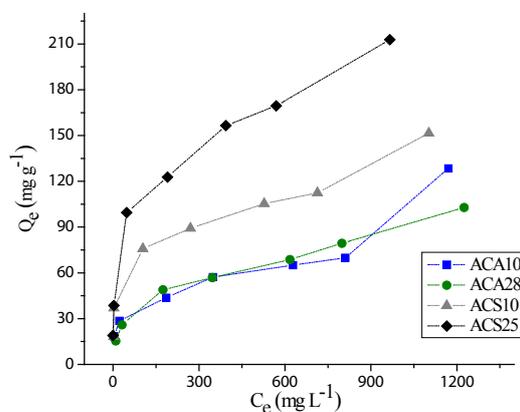


Figura 5. Isotermas de adsorción de 4-clorofenol en los carbones activados.

Nuevamente, los datos experimentales de las isotermas de adsorción de 4-clorofenol se ajustaron a los modelos de Freundlich, Langmuir y DRK los cuales se muestran en la Tabla 4.

Cuando se aplica el modelo de Langmuir, se observa que  $Q_{max}$  es mayor para la muestra ACS25, con un valor de 200,0  $mg\ g^{-1}$  lo que confirma nuevamente que es la muestra que presenta la mayor capacidad de adsorción, la muestra con menor capacidad máxima de adsorción es la ACA10, aspecto relacionado con sus propiedades texturales. El valor de K es mayor para las muestra ACS25 y ACS10 demostrando mayor interacción energética en la interface adsorbato-adsorbente.

Para el modelo de Freundlich, se observa que el valor de  $K_f$  es mayor para las muestras ACS10 y ACS25, con valo-

**Tabla 5.** Parámetros de ajuste a las isotermas de adsorción de 4-clorofenol de los modelos de Freundlich, Langmuir y DRK.

Carbón	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Raduskevich-Kaganer		
	$Q_{\text{máx}}$ $\text{mg g}^{-1}$	K ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	$k_f$ ( $\text{mg}^{1-1/n}$ $\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$ )	1/n	$R^2$	$Q_{\text{m DRK}}$	$E_s$	$R^2$
ACA10	77,0	0,016	0,98	13,290	0,244	0,99	56,5	21,147	0,90
ACA28	83,3	0,011	0,97	6,980	0,367	0,99	75,3	17,783	0,95
ACS10	125,0	0,028	0,99	28,446	0,216	0,96	101,6	22,361	0,93
ACS25	200,0	0,032	0,98	29,815	0,280	0,98	155,5	20,205	0,93

res de 28,446 y 29,815  $\text{mg}^{-1}/\text{nL}^{-1}/\text{ng}^{-1}$ , respectivamente, lo que supone que estas muestras tienen mayor capacidad de adsorción, mientras que la muestra ACA28 presenta el menor valor con 1,645  $\text{mg}^{-1}/\text{nL}^{-1}/\text{ng}^{-1}$ .

Al emplear el modelo de Dubinin-Raduskevich-Kaganer, el valor de la energía característica del proceso, es mayor para las muestras activadas con cloruros de zinc, dado que se relaciona con la capacidad de adsorción, los valores son similares a los encontrados en la adsorción de fenol dado que los dos compuestos presentan alta solubilidad en agua(21).

Como se evidencia en esta investigación y en investigaciones anteriores, (1, 2,3) los fenoles sustituidos demuestran mayor intensidad de adsorción y la capacidad de adsorción se da en el siguiente orden 4-clorofenol > 4-nitrofenol > fenol, con influencia tanto de las características texturales como químicas de los carbones activados.

Finalmente se analizó el pH de la solución, ya que éste además de interactuar con la carga del sólido, indica la concentración de las especies fenólicas presentes en solución, a partir del diagrama de especiación para el fenol, 4-clorofenol y 4-nitrofenol, se conoce que hay mayor presencia de las especies protonadas a bajos valores de pH y mayor presencia de especies desprotonadas a valores altos de pH. Los valores de pH experimentales para las isotermas de fenol están en el rango de 6,5 a 7,86, para el 4-nitrofenol el rango es de 6,1 a 7,1 y para 4-clorofenol de 6,3 a 7,7, por tanto la adsorción se hace con la especie protonada de los compuestos fenólicos, y el proceso lo favorecen fuerzas de dispersión (20).

## CONCLUSIONES

Se prepararon carbones activados mediante activación química, que varían sus propiedades fisicoquímicas, en relación a su agente activante, para las áreas superficiales aparentes, se encontraron valores de  $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para la muestra ACS25 y del orden de  $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para ACA28, es decir mayores para los carbones activados con cloruro de zinc.

Los carbones activados presentan valores para la adsorción de los derivados fenólicos del estudio de 55,5, 137,0 y  $200,0 \text{ mg g}^{-1}$  para fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol respectivamente, aspecto relacionado directamente con la distribución de tamaños de poro, química superficial de las muestras y el pH de la solución.

Las isotermas de adsorción ajustan a los modelos utilizados, no obstante se obtiene un mejor ajuste con el modelo de Langmuir, de manera que se puede afirmar que la adsorción se presenta en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente y que posiblemente no exista interacción entre las moléculas de fenol adsorbidas adyacentes.

La adsorción se favorece para los derivados monosustituidos respecto del fenol, porque la química superficial, las propiedades texturales de los carbones y la solubilidad de los compuestos favorecen la adsorción de derivados fenólicos sustituidos

## 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 entre los departamentos de Química de las dos Universidades. Al Programa de Jóvenes investigadores e Innovadores de Colciencias, convocatoria 566 de 2012

## REFERENCIAS

1. Qing-Song, L.; Tong, Z.; Peng, W.; Ji-Ping, J.; Nan, L. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157 (3), 348–356 (2010).
2. Ahmaruzzaman M.; Sharma D. Adsorption of phenols from wastewater. *Colloid and Interface Science*. (4), 287 14-24 (2005).
3. Kumar A., Kumar S., Kumar Su. ; Gupta D., Adsorption of phenol and 4-nitrofenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 147, 155-166 (2007).
4. Kunwar S., Amrita M., Sarita S.; Priyanka O. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal of Hazardous Materials*. 150 626-641 (2008).
5. Rodríguez Reinoso, F. El Carbón Activado como Adsorbente Universal. En J. Moreno Pirajan, Sólidos Porosos: preparación, Caracterización y Aplicaciones (págs. 1-43). Colombia, Bogotá: Ediciones Uniandes (2007).
6. Martín Martínez, J. Generalidades sobre adsorción física de gases y vapores en carbones. In J. Martín Martínez, Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones (pp. 5-40). Alicante, España: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante (1990).
7. Sánchez, C.; Noemí, R. El Eucalipto: Una Opción de Alta Rentabilidad. M y M El mueble y la Madera. 17, 23 – 30 (2007).
8. Mojica-Sanchez, L.C., Ramirez-Gomez, W.M., Rincon-Silva, N.G., Blanco-Martinez, D.A., Giraldo, L.; Moreno-Pirajan J.C. Síntesis de carbón activado

- 
- proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química. *Afinidad* LXIX, 559 (2012).
9. Lovera Garcia, R. Caracterización Textural de Adsorbentes. *Ingeniare. Rev. chil. ing Concepción, Chile*. 6, 24-28 (2003).
  10. Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *CARBON*. (5) 759-769 (1994).
  11. Lopez-Ramon, M., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F. On the Characterization of Acidic and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. *CARBON*, 1215-1221 (1999).
  12. Pakuła, M., Swiatkowski A., Walczyk M.; Biniak S. Voltammetric and FT-IR studies of modified activated carbon systems with phenol, 4-chlorophenol or 1,4-benzoquinone adsorbed from aqueous electrolyte solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 260 145-155 (2005).
  13. Tancredi, N., Medero, N., Moller, F., Piritz J., Plada, C.; Cordero, T. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalytus wood. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279 357-363 (2004).
  14. Ozkaya B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, B129 158-163 (2006).
  15. Stoeckli, F., Guillot, A., Slasli, A. M.; Hugli-Cleary, D. The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons. *CARBON*, 383-388 (2002).
  16. Rodríguez-Reinoso, F.; Linares-Solano, A. Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods. *Chemistry and Physics of carbon*, 21, 140-146 (1989).
  17. Gundogdua, A., CelalDuranb, H. Senturkb, B., Soy-lakc, M., Imamoglu, M.; Onale Y. Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104 249-259 (2013).
  18. Cafer Saka. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95 21-24 (2012).
  19. Cortés, J. Gas-solid adsorption isotherms: The art and science of determining monolayer capacity. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 22, Issues 2-4, 151-176 (1985).
  20. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, (1).83-94 (2004).