

PREPARATION, CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBONS WITH KOH AND H₃PO₄ AND APPLICATION IN Cd(II) ADSORPTION

ABSTRACT

Activated carbons were prepared from eucalypt (*Eucalyptus globulus Labill*), a plenty species in Cajamarca (North of Peru). The materials showed good adsorbent capacity to remotion of Cd(II). Activation chemical with KOH and H₃PO₄ was used to prepare the adsorbents. To activation chemical with KOH was used 6 different ratios of impregnation in mass (impregnant agent/precursor): 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50; 2,00 and 3 different activation temperature: 500, 600 y 700°C. Chemical activation with H₃PO₄ was used 3 ratios of impregnation: 0,50; 1,00 y 1,50 and 3 temperatures: 400, 500 y 600°C. Best conditions to KOH were: ratio of impregnation 1,00 to 600°C; and for H₃PO₄ were: ratio of impregnation of 1,00 to 400°C. The physic-chemical characterization was made with FTIR, SEM and AA. There were studied the parameters that affect the process of adsorption of Cd(II): time of contact and pH. Additional there were obtained the isotherms of adsorption, which experimental information was correlated by the models of Langmuir and Freundlich. The kinetic of adsorption of Cd(II), was studied using the kinetic models: the pseudo-first and pseudo-second order. The best conditions of activation with KOH were: reason of impregnation of 1,00 and 600°C; a maximum adsorption of Cd(II) being achieved 65,48 mg of Cd(II) by gram of carbon. In the same way with H₃PO₄ the ideal conditions were: reason of impregnation of 1,00 and 400°C, there being achieved a maximum capacity of adsorption of 36,92 mg of Cd(II) by gram of carbon. The ideal parameters of adsorption were: about pH 6 and relation of 1 gram of carbon/L of solution. From the kinetic study determined that the time of equilibrium of the process of adsorption of Cd(II), for activated carbon prepared with H₃PO₄ was 60 minutes and for KOH was 120 minutes. In all the cases, the kinetic model who explains better the process of adsorption was of the pseudo-second order, while for the isotherms of adsorption, the experimental information adjusted better to the model of Langmuir.

Key words: Adsorption of cadmio, water treatment, activated carbon, chemical activation with KOH and H₃PO₄

INTRODUCCIÓN

Desde hace mucho tiempo se conoce que el incremento en los niveles de contaminación por metales pesados presente en muchos efluentes industriales, ponen en peligro la biodiversidad y en riesgo la salud humana¹. Ejemplo de esto son las industrias que se dedican a la refinación de zinc y de plomo, así como en aquéllas en donde se elaboran ciertos fertilizantes fosfatados, pigmentos y baterías, en cuyos efluentes líquidos se han detectado altos contenidos de cadmio¹. El Cd(II) está clasificado como uno de los elementos más tóxicos, siendo, los límites máximos permisibles según la Legislación Peruana (Ley General de Aguas-Decreto Supremo N° 007-83-S.A) y según la Organización Mundial de la Salud (OMS), de 0,01 y 0,003 ppm, respectivamente. Existen muchos métodos que pueden aplicarse para la remoción de los metales contenidos en los efluentes líquidos, tales como: la precipitación química, coagulación/floculación, intercambio iónico, extracción con solvente, cementación, operaciones electroquímicas, operaciones biológicas, evaporación, filtración, empleo de membranas y adsorción², siendo la adsorción uno de los métodos de mayor

aplicación en lo concerniente al control medio ambiental por metales pesados. Para su aplicación se utiliza diversos materiales adsorbentes y en todos los casos se busca materiales eficaces, económicos y que a su vez puedan ser preparados a partir de recursos naturales disponibles en la región.

Los trabajos desarrollados en esta área se centran en la preparación de diversos adsorbentes activos, tales como zeolitas, alúminas, arcillas modificadas, carbones activados, alginato, etc., los cuales han mostrado tener buena capacidad de remoción de metales.^{3,4} Los carbones activados actualmente se preparan a partir de fuentes renovables, tales como los desechos agrícolas y de productos lignocelulósicos, los cuales son materiales abundantes y de bajo costo.^{5,6}

Básicamente, los métodos de preparación de carbones activados son por activación física y química. La activación química, en comparación al método por activación física, permite obtener carbones activados a temperaturas relativamente bajas y los materiales resultantes poseen una estructura porosa bien desarrollada y con altos rendimientos.⁷ Este método consiste en poner en contacto la materia prima con un agente impregnante, el cual actúa como un medio deshidratante. Muchas sustancias tienen este fin, tales como: KOH, H_3PO_4 , NaOH, Na_2CO_3 y K_2CO_3 . Mediante un control adecuado de las condiciones de impregnación, tiempo de contacto y temperatura de activación, se pueden obtener carbones activados con buena capacidad adsorbente.⁸

Las propiedades adsorbentes de los carbones activados son esencialmente atribuidas a su alta área superficial, alto grado de superficie reactiva y a su distribución de tamaño de poro (principalmente micro y mesoporosidad).⁹ Actualmente los carbones activados son aplicados para el tratamiento de agua potable, aguas residuales y en la retención de compuestos orgánicos, colorantes y particularmente en la remoción de metales pesados.^{10,11}

El objetivo de la presente investigación es preparar carbones activados a partir de tallos de eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill), que es un desecho forestal abundante en la ciudad de Cajamarca (zona norte del Perú), por el método de activación química con soluciones de hidróxido de potasio (KOH) y ácido fosfórico (H_3PO_4), y determinar la influencia de las condiciones de preparación (razón de impregnación y temperatura de activación), en las propiedades adsorbentes del material resultante para la retención de cadmio(II).

Además, se estudiarán las variables que afectan el proceso de adsorción de Cd(II): tiempo de contacto, pH, la cinética de adsorción de Cd(II) y las isotermas de adsorción.

PARTE EXPERIMENTAL

Método de preparación del adsorbente

Los carbones activados fueron preparados a partir de tallos de eucalipto, secados a 110°C durante 5 horas. Uno de los procesos empleados para la obtención de los carbones activados consistió en la impregnación por vía húmeda de la materia prima con KOH, a seis diferentes razones de impregnación en masa (KOH / precursor): 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50; 2,00, seguido de un proceso de carbonización realizado en un reactor tubular de lecho fijo, a diferentes temperaturas: 500, 600 y 700 °C, durante 1 hora con un flujo continuo de N_2 de

100 cm³/min. Posteriormente, las muestras fueron lavadas, con abundante agua destilada hasta la completa eliminación de los iones potasio y secadas a 110 °C durante 5 horas.

Un proceso similar fue aplicado para la obtención de carbones activados con H₃PO₄; la incorporación del agente impregnante a la materia prima se efectuó a tres diferentes razones de impregnación en masa, (H₃PO₄/precursor): 0,50; 1,00; 1,50. El proceso de carbonización se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, a tres temperaturas diferentes: 400, 500 y 600 °C. Finalmente, los carbones obtenidos fueron lavados con abundante agua destilada y secados a 110 °C durante 5 horas.

Estudio de la adsorción de cadmio(II)

Todos los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en un sistema batch; en cada caso se utilizó un determinado peso del adsorbente y se puso en contacto con 100 mL de solución de Cd(II) a diferentes concentraciones iniciales. Los efectos de la concentración de Cd(II) se estudiaron en el rango de 16 a 240 mg/L. Se estudió también el efecto del pH de la solución y el tiempo de contacto. Se aplicó una agitación constante a 350 rpm a temperatura ambiente por un período de tiempo. Después de separar las dos fases, la determinación de la concentración de Cd(II) presente en la solución remanente fue medida usando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo Perkin Elmer-1100 utilizando una flama de aire-acetileno.

Para la determinación de las isotermas de adsorción se trabajó con 0,1 g/L a temperatura ambiente y pH en el rango de 5 a 6 y a un tiempo de contacto de 4 horas.

Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción se realizó con los parámetros de adsorción óptimos, a una concentración de 80 mg/L, relación masa de carbón / volumen de solución de 0.1 g/L y pH en el rango de 5 a 6. El proceso de adsorción se realizó a 350 rpm y se tomaron alícuotas cada cierto tiempo, en un rango de 5 a 300 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales:

Análisis morfológico. Los estudios morfológicos se llevaron a cabo por microscopía electrónica de barrido en un equipo PHILIPS SEM XL20 EDAX DX-4i, con el objeto de observar los cambios producidos por la activación química según el tipo de agente impregnante empleado. Se observó que el carbón activado con H₃PO₄ presentó mayor tamaño de partícula, poros más grandes y heterogéneos (figura 1a. muestra P1,00-400), en comparación con el carbón activado con KOH, que presenta menor tamaño de partícula y aparentemente mayor microporosidad (figura 1b. muestra K1,00-600). Esta diferencia en la estructura porosa parece indicar que la acción del agente impregnante y la temperatura de activación sobre el precursor produjo un cambio estructural diferente. El hecho de que la reacción con H₃PO₄ se lleve a cabo a baja temperatura podría evitar que la materia prima sufra una alteración estructural drástica, como es el caso presentado en los carbones activados con KOH.⁸

Análisis e identificación de grupos funcionales por FTIR. Los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados fueron identificados empleando un Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) Modelo Perkin Elmer-1600, en un rango de 4400 a 440 cm⁻¹, previa dilución de la muestra en KBr_(s).

La figura 2 muestra los espectros FTIR del precursor (tallos de eucalipto) y de los carbones obtenidos por activación química con KOH (K1,00-600) y H₃PO₄ (P1,00-400). Los tallos de eucalipto presentaron en su estructura diferentes grupos funcionales, mencionados anteriormente, los cuales son susceptibles a reaccionar con ácidos o bases como el H₃PO₄ ó KOH.²

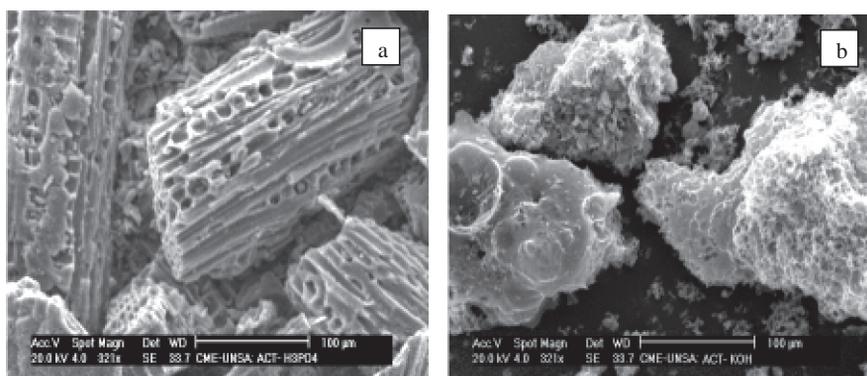


Figura 1 – a) Carbón activado con H₃PO₄ b) Carbón activado con KOH

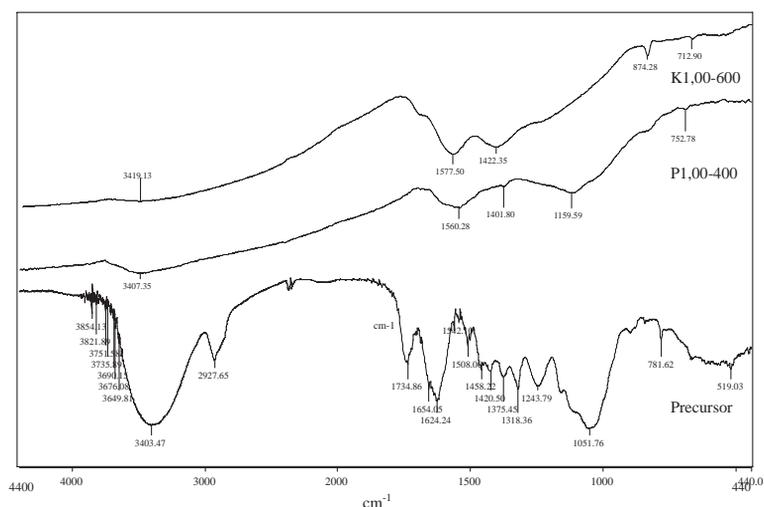


Figura 2. Espectros FTIR del precursor y de carbones activados con KOH (K1,00-600) y con H₃PO₄ (P1,00-400)

Así el espectro FTIR del precursor (tallo de eucalipto) presenta a $3403,47\text{ cm}^{-1}$ una banda intensa y ancha, atribuida a presencia de grupos hidroxilo (OH), además a $1243,79\text{ cm}^{-1}$ presenta un pico ancho y pequeño que es atribuido a la presencia C-O. Estos grupos hidroxilo son característicos en la estructura de la celulosa.¹² Se observa también la presencia de grupos alifáticos como: C-H ($2927,65\text{ cm}^{-1}$), $-\text{CH}_2-$ ($1458,22\text{ cm}^{-1}$) y alifáticos en estructuras aromáticas tales como: C-H ($781,82\text{ cm}^{-1}$) y C-C (1458 cm^{-1}). Además, se muestra otros grupos como el C=O ($1734,86\text{ cm}^{-1}$) como éster o lactona, C-C (1508 cm^{-1}) en compuestos aromáticos y C=C ($1624,24\text{ cm}^{-1}$) de grupos alqueno en conjugación con anillos aromáticos.¹³

Después de la activación con KOH la muestra K1,00-600, presenta una desaparición de muchas señales, prevaleciendo las señales características a los grupos: CH_2 ($1422,35\text{ cm}^{-1}$), C=C del anillo aromático ($1577,50\text{ cm}^{-1}$) y C-H ($874,28\text{ cm}^{-1}$).

La muestra del carbón activado con H_3PO_4 (P1,00-400), presenta también picos característicos atribuidos a los grupos: OH ($3407,35\text{ cm}^{-1}$), y un corrimiento de los picos atribuidos a C=C (1560 cm^{-1}) y CH_2 (1401 cm^{-1}), con menores intensidades comparada con la muestra activada con KOH (K1,00-600). Además, esta muestra presenta un pico intenso a $1159,59\text{ cm}^{-1}$, atribuido a la presencia de especies fosforadas, proveniente del agente impregnante. Este pico no se observa en los carbones activados con KOH.

La muestra P1,00-400 presentó una superficie ligeramente más ácida que la muestra K1,00-600 debido a la presencia de grupos OH. Este grupo oxigenado es considerado como un centro ácido débil según Bronsted-Lowry.²

Efecto de la razón de impregnación y temperatura de activación en la preparación de carbones activados con KOH

Las Figuras 3.a y 3.b muestran las isoterma que representan la relación de las capacidades de adsorción de Cd(II) (q_e) expresado en mg de cadmio retenido por gramo de carbón activado de las muestras preparadas con KOH, variando la razón de impregnación (a) y la temperatura de activación (b).

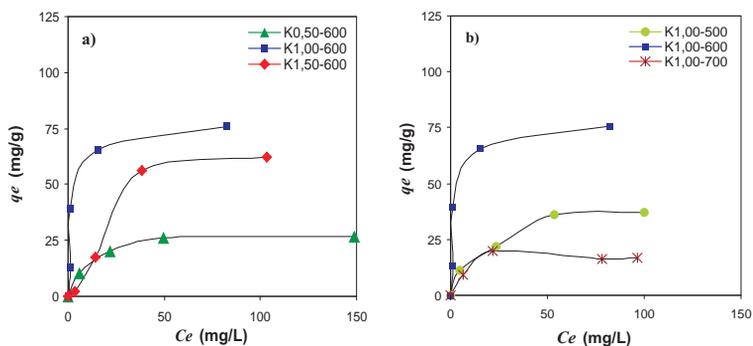


Figura 3 – Isotermas de adsorción Cd(II) en carbones activados con KOH. Efecto de la influencia de la razón de impregnación (a) y la temperatura de activación (b)

Teniendo en cuenta las razones de impregnación, en la figura 3.a se aprecia que el comportamiento de las isothermas es ascendente hasta una concentración aproximada de 40 mg/L, y luego se estabiliza. A temperatura de activación de 600°C, los valores de las isothermas son crecientes a razones de impregnación entre 0.50 y 1,00; a valores de 1,50 la capacidad de adsorción disminuye en forma proporcional, manteniendo la misma tendencia.

Analizando, el efecto de la temperatura de activación para una razón de impregnación constante de 1,00, las isothermas son igualmente crecientes. Hasta concentración aproximada de 40 mg/L; las isothermas son más irregulares; siendo la que presenta un mejor comportamiento la muestra de K1,00-600 (Figura 3.b)

A diferencia de todo lo anterior, la muestra tratada a la temperatura de 700°C, mostró un decrecimiento bastante abrupto, en relación a lo observado a 600°C.

Del análisis de todas las isothermas mostradas en la figura 3.a y 3.b, se establece que la muestra K1,00-600 es la que presenta mayor capacidad de adsorción de Cd(II) de toda la serie activada con KOH, con un valor máximo de $q_e = 65.48\text{mg/g}$.

En el trabajo de Carrott y colaboradores⁸, asocian la disminución de la capacidad de adsorción con la temperatura de activación al efecto térmico y químico, principalmente del KOH sobre los precursores. Estos autores indican que el KOH solo reacciona cuando el precursor esta parcialmente carbonizado y esto se logra a altas temperaturas.

Efecto de la razón de impregnación y temperatura de activación en la preparación de carbones activados con H₃PO₄

Las Figuras 4.a y 4.b muestran las isothermas de adsorción de Cd(II) obtenidas con carbones activados con H₃PO₄, en las que se analizan el efecto de la razón de impregnación y la temperatura de activación.

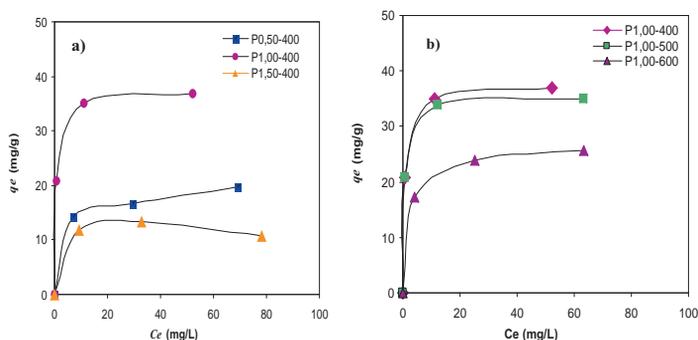


Figura 4 – Isothermas de adsorción Cd(II) en carbones activados con H₃PO₄. Efecto de la influencia de la razón de impregnación (a) y la temperatura de activación (b)

Manteniendo constante la temperatura de activación a 400°C, se observa (figura 4.a) un comportamiento inicial ascendente muy rápido en el valor de q_e a medida que se aumenta la

razón de impregnación, hasta un valor de concentración aproximado de 15 mg/L; en este punto las capacidades de adsorción (q_e) presentan un comportamiento más irregular. Así para la muestra P0,50-400, los valores tienden a ascender más lentamente. La muestra P1,00-400, presenta una mayor capacidad de adsorción con una estabilidad a partir de 15 mg/L, aproximadamente. Sin embargo, la P1,50-400 presenta un decrecimiento bastante abrupto de todos los valores de q_e en relación a los carbones P1,00-400 y P0,50-400.

Para una razón de impregnación de 1,00 constante, en la figura 4.b, se observa el efecto de la temperatura de activación. Todas las isotermas presentan un comportamiento inicial ascendente muy rápido a 15 mg/L; a partir de este valor la tendencia de las isotermas se estabilizan, con lo que se puede establecer que el efecto de la temperatura de activación es menos agresivo que en el caso de la razón de impregnación.

Del análisis de todas las isotermas de la serie P, se establece que la muestra de P1,0-400 es la que presenta la mayor capacidad de adsorción de Cd(II) con un $q_e = 36,92$ mg/g.

Según Carrott y colaboradores⁸, la razón por la que estos carbones se logra un buen desarrollo de la porosidad a bajas temperaturas se debe a que la reacción del H_3PO_4 con el precursor se produce al inicio del proceso de carbonización, cuando la estructura es aún grafitica y no ha sufrido muchas modificaciones.

Efecto del pH

La adsorción de iones metálicos sobre carbones activados depende de la naturaleza de la superficie del carbón y de la distribución de carga de los iones metálicos en la solución, debido a que el mecanismo de adsorción se da por interacciones electrostáticas.¹ Tanto la densidad de carga de la superficie del carbón y la distribución de carga de los iones metálicos dependen del pH de la solución. Por tal razón el pH de la solución es un parámetro determinante en la adsorción de los iones metálicos.¹⁴

La figura 5 muestra el efecto del pH en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre carbón activado con H_3PO_4 (P1,00-400). A concentraciones de Cd(II) de 40, 80 y 160 mg/L se observa una tendencia ascendente de la capacidad de adsorción con el incremento de los valores de pH de la solución, lográndose una mayor adsorción a la concentración de 160 mg/L.

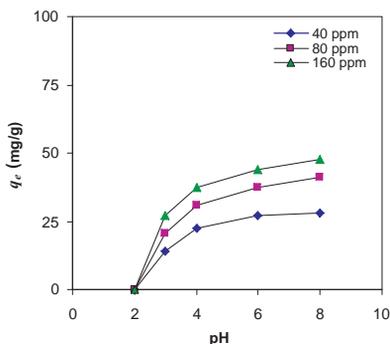


Figura 5. Efecto de pH en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre carbón activado con H_3PO_4 (P1,00-400).

A pH 2 la capacidad de adsorción de Cd(II) es baja tanto a concentraciones de 40 mg/L como a 160 mg/L. A estos valores de pH la superficie del adsorbente y los iones Cd(II) se estima que se encuentran positivamente cargados, por lo que podría producirse una repulsión electrostática entre la carga positiva del carbón y los iones Cd²⁺. Estos resultados concuerdan con los datos obtenidos por Youssef y colaboradores², quienes determinaron que a pH 2 la concentración de ion H⁺ es alta, existiendo una competencia con los iones Cd²⁺ por los sitios activos del carbón.

Con una concentración de Cd(II) de 80 mg/L se logró una buena capacidad de adsorción a pH 4 (30,94 mg/g) y a pH 6 (37,42 mg/g). Para una concentración de 160 mg/L los valores de q_e son relativamente más altos.

El incremento de la capacidad de adsorción de Cd(II) por encima de pH 3 hasta pH 6, está relacionado principalmente con el incremento de la carga superficial negativa del carbón; por tal motivo tendrá mayor atracción electrostática por los iones positivos de Cd(II).¹⁵

Por otro lado, la capacidad de adsorción de Cd(II) incrementó ligeramente a valores de pH mayores a 7; este aumento se atribuye a dos causas: primero, la adsorción de Cd(II) y segundo, a que a este pH se está produciendo un cambio de especie de Cd(II) a Cd(OH)₂ y este último comienza a precipitar en forma de hidróxido.² Según Goel y colaboradores¹ el incremento de los valores de q_e a pH mayores de 7 se da por la retención de Cd(OH)₂ en los poros del carbón.¹

La figura 6 muestra el efecto del pH en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre carbón activado con KOH (K1,00-600). Se observa un comportamiento semejante con el activado por H₃PO₄, donde la capacidad de adsorción se incrementa con el incremento del pH a concentraciones de Cd(II) de 40, 80 y 160 mg/L. Cuando la concentración de Cd(II) es de 80 mg/L se observa que a partir de pH 4 hasta 6 la capacidad de adsorción se incrementa de 57,16 mg/g hasta 65,55 mg/g. A pH igual a 8 el valor de q_e fue mayor (68,13 mg/g), debido a la precipitación del Cd(OH)₂.

Un comportamiento similar se observa con una concentración de 160 mg/L, en donde las capacidades de adsorción se incrementan.

Las figuras 5 y 6 indican que el pH óptimo de adsorción Cd(II) está alrededor de 6; similares resultados se presentaron en los trabajos realizados por Youssef et.al.¹ y Madhava et.al.⁵

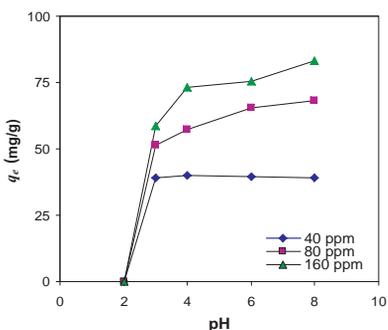


Figura 6. Efecto de pH en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre carbón activado con KOH (K1,00-600)

Cinética

Para evaluar la cinética de adsorción de Cd(II) sobre los carbones preparados (K1,00-600 y P1,00-400) se graficaron los valores de capacidades de adsorción de Cd(II) (q_e) expresado en mg de cadmio retenido por gramo de carbón activado versus el tiempo de adsorción, tal como muestra la figura 7. Esta relación permitió determinar el tiempo de equilibrio del proceso, dicho valor fue de 120 minutos para la muestra K1,00-600 y para la muestra P1,00-400 fue de 60 minutos. La rápida adsorción de Cd(II) para el carbón activado con H_3PO_4 se podría atribuir a la presencia de poros más grandes y heterogéneos que contribuyen a la difusión rápida del Cd(II) hacia los sitios activos del carbón. El carbón K1,00-600 aparentemente muestra mayor microporosidad, esto podría afectar la difusión del Cd(II) hacia los sitios activos.

Para el estudio cinético de los carbones preparados (K1,00-600 y P1,00-400) los datos experimentales fueron correlacionados con varios modelos, siendo los más representativos el modelo de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

Las ecuaciones son:

Ecuación de pseudo-primer orden (ecuación de Lagergren)

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log } q_e - (k_1 / 2,303) t \quad (1)$$

Ecuación de pseudo-segundo orden

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min^{-1}); k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g/mg min); y q_e y q_t son las cantidades de ión metálico adsorbido (mg/g) en el equilibrio y a un tiempo t , respectivamente.¹

Los valores de las constantes de velocidad de los modelos cinéticos se presentan en la tabla 1.

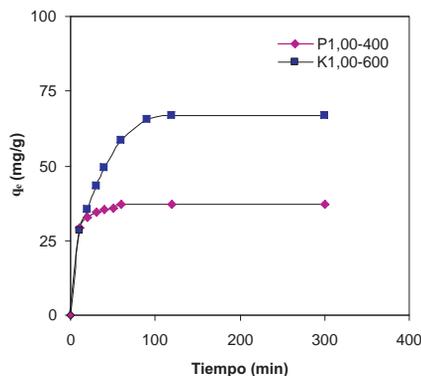


Figura 7. Cinética de adsorción de Cd(II) sobre los carbones activados P1,00-400 y P1,00-600

Tabla 1. Comparación de constantes de velocidad de adsorción de pseudo primer orden y pseudo segundo orden

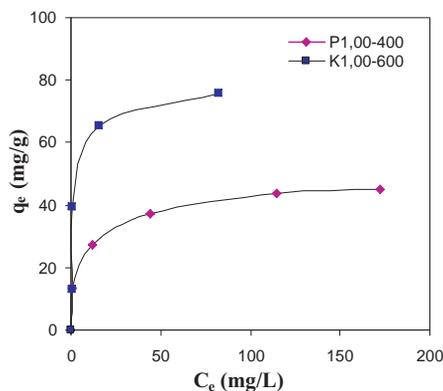
Muestra	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden	
	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (g/mg min)	R ²
K1,00-600	0,0308	0,9885	0,00119	0,9949
P1,00-400	0,0442	0,9858	0,01480	0,9999

Los resultados muestran que la mayor concordancia lograda es con el modelo de pseudo-segundo orden. Estos datos obtenidos concuerdan con el trabajo realizado por Kalavathy y colaboradores¹⁶; ellos también trabajaron con carbones con estructura celulósica, similar a este trabajo, en el cual reportaron cinéticas que se cumplen para el modelo de pseudo-segundo orden.

Isotermas de adsorción

En la figura 8 se muestra las isotermas de adsorción de Cd(II) del carbón activado K1.00-600 y P1.00-400, donde q_e es la cantidad adsorbida de Cd(II) por gramo de carbón y C_e es la concentración de Cd(II) en el equilibrio por litro de solución.

En los sistemas líquidos, los modelos de Langmuir y Freundlich son los más frecuentemente empleados para describir las relaciones entre la cantidad de adsorbato retenido y su concentración en el equilibrio.

**Figura 8.** Isotermas de adsorción de Cd(II) a 25°C, sobre carbón activado con H₃PO₄ (P1,00-400) y KOH (K1,00-600)

Los datos experimentales fueron correlacionados según estos modelos. En el modelo de Freundlich se considera que la adsorción es sobre una superficie energéticamente heterogénea.

$$q_e = K C_e^{(1/n)} \quad (3)$$

Donde q_e cantidad adsorbida por gramo de adsorbente (mg de Cd / g de adsorbente), C_e concentración final del ion Cd(II) (mg L⁻¹), K (mg/g) y n son constantes relacionadas con la capacidad de adsorción en multicapa y la intensidad de adsorción, respectivamente.

En su forma linealizada tenemos la ecuación

$$\text{Log } q_e = \text{log } K + (1/n) \text{ log } C_e \quad (4)$$

El modelo de Langmuir esta representada por la siguiente ecuación

$$q_e = (K_L a_L C_e) / (1 + a_L C_e) \quad (5)$$

Donde, K_L (l/g) y a_L (l/mg) son constantes de Langmuir, relacionados a la capacidad de adsorción y la energía de adsorción, respectivamente. Kd representa la relación entre la cantidad de adsorbato presente en el adsorbente respecto a la cantidad de adsorbato presente en la solución.

$$Kd = K_L a_L \quad (6)$$

La forma linealizada de la isoterma de Langmuir está dado por la siguiente ecuación

$$C_e / q_e = (1 / K_L a_L) + C_e / K_L \quad (7)$$

Tabla 2. Parámetros de Freundlich y Langmuir para la adsorción de Cd(II) sobre carbones activados con H₃PO₄ (P1,00-400) y KOH (K1,00-600)

Carbón activado	Constantes de Freundlich		Constantes de Langmuir		
	K (mg/g)	n	K_L	a_L	Kd
P1.00-400	15,389	4,552	46,296	0,154	7,130
K1.00-600	23,741	3,418	78,125	0,336	26,250

El carbón K1,00-600 presentó mayor afinidad de los datos experimentales con los modelos de ambas isotermas de adsorción en comparación a la muestra P1,00-400 debido a que presentó valores de K y Kd mayores en ambos casos (tabla 2).

Estos resultados son coherentes puesto que la capacidad de adsorción, determinado experimentalmente, para el carbón P1,00-400 (36,92 mg/g) fue menor en comparación al carbón K1,00-600 (65,48mg/g).

Tabla 3. Isotermas de adsorción y comparación de sus coeficientes de correlación (R^2)

Modelo de isoterma	P1,00-400 R^2	K1,00-600 R^2
Ecuación de Freundlich	0,9926	0,6432
Ecuación de Langmuir	0,9978	0,9983

Correlacionando los datos experimentales con los modelos (tabla 3), se observa que los datos experimentales obtenidos con los carbones P1 00-400 y K1 00-600 presentan mejor ajuste con el modelo de Langmuir. Este modelo describe que el proceso de adsorción se da en monocapa, sin interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato y el calor de adsorción es constante en toda la superficie del carbón (superficie homogénea).¹⁶

Por lo tanto, el modelo matemático de Langmuir para la adsorción de Cd(II) empleando carbón activado por activación química con KOH (K1.00-600) se representaría en la siguiente ecuación

$$q_e = (26,250 C_e) / (1 + 0,336 C_e) \quad (10)$$

Y para el carbón activado con H₃PO₄ (P1,00 400) se representaría por la ecuación

$$q_e = (7,130 C_e) / (1 + 0,154 C_e) \quad (11)$$

CONCLUSIONES

- Es posible preparar carbones activados con buenas propiedades adsorbentes a partir de tallos de eucalipto (*Eucalyptus globulus Labill*) por activación química empleando KOH y H₃PO₄ como agentes impregnantes.
- Las mejores condiciones de activación con KOH fueron: razón de impregnación de 1,00 y 600°C; lográndose una máxima adsorción de Cd(II) de 65,48 mg de Cd(II) por gramo de carbón. Con H₃PO₄ fueron: razón de impregnación de 1,00 y 400°C, lográndose una máxima capacidad de adsorción de 36,92 mg de Cd(II) por gramo de carbón. Los resultados obtenidos indican que, con un apropiado control de la razón de impregnación y la temperatura de activación, es posible obtener carbones activados con buena capacidad para la adsorción de Cd(II).
- Los resultados morfológicos indican que el carbón activado con H₃PO₄ presenta una porosidad variable, con micro y mesoporosidad, en tanto que el carbón activado preparado con KOH, mostró principalmente mayor microporosidad.
- Los parámetros óptimos de adsorción fueron: pH≈6 y relación de 1 gramo de carbón/L de solución. En todos los casos, el modelo cinético que explica mejor el proceso de adsorción fue de pseudo-segundo orden, en tanto que los datos experimentales se ajustaron mejor con el modelo de Langmuir que representa una adsorción en monocapa.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la ayuda financiera proporcionada a través del proyecto PROCYT 445-2004 del CONCYTEC, al Departamento de Ciencias – Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú y a la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Centro, por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Los autores agradecen al Área de Relaciones Internacionales-Oficina de Cooperación de la Pontificia Universidad Católica del Perú por el apoyo brindado para la presentación del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Goel J., Kadirvelu K., Rajagopal C., Garg K.V., *Ind. Eng. Chem. Res* 2006; 45: 6531-6537
2. Youssef A.M., El-Nabarawy Th., Samra S.E., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2004, 235 : 153-163.
3. Banat F., Al-Asheh B., Al-Hayajneh O., *Environ. Pollut* 2000; 107: 391-396.
4. Bereket G., Argouz A., Ozel M., *Journal of Colloid and Interface Sciene* 1997; 187: 338.
5. Sentorun-Shalaby C., Ucak-Astarhoglu M.G., Artok L., Sarici C., *Microporous and mesoporous Materials* 2006; 88 : 126-134.
6. Sudaryanto Y., Hartono S.B., Irawaty W., Hindarso H., Ismadji S., *Bioresource Technology* 2006; 97: 734-739.
7. Wu M., Zha Q., Qiu J., Guo Y., Shang H., Yuan A., *Carbón* 2004; 42: 205-210.
8. Carrott M.J.P., Ribero Carrot L.M., Mourão M.A.P., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2006; 75: 120-127.
9. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., *Absorption by powder porous solids*, New York: Academic Press, 1999.
10. Youssef A.M., Radwan E.R.N., Abdel-Gawad I., Singer A.A.G., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2005; 252: 143-151.
11. Krishnan A.K., Anirudhan S.T., *Ind. Eng. Chem. Res* 2002; 41: 5085-5093.
12. Avran M., Mattescu G.H., *Infrared Spectroscopy*, New York : Wiley-Interscience, 1972. p. 478.
13. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez A.A., Suarez G.F., Tascón D.M.J, *Carbón* 2002; 40: 1493-1505.
14. Sánchez M. P., Rivera U.J., *Environ. Sci. Technol* 2002; 36: 3850-3854.
15. Madhava Rao M., Ramesh A., Purna Chandra Rao G., Seshaiiah K., *Journal of Hazardous Materials* 2006; B16: 123-129.
16. Kalavathy H.M., Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda, L.R., *Journal of Colloid and Interface Science* 2005; 292: 354-362.