

ADSORCIÓN DE FENOL CON CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE PEPAS DE NÍSPERO DE PALO POR ACTIVACIÓN QUÍMICA

Gloria Delgadillo Gamboa^a, María del Rosario Sun Kou^b

RESUMEN

En este trabajo, se prepararon carbones activados (CAs) a partir de pepas de níspero de palo (*Mespitus communi*), por activación química con H_3PO_4 y KOH. Se evaluó la influencia de la razón de impregnación (agente activante/ precursor, p/p), y de la temperatura de activación, en la capacidad de adsorción de fenol. Mediante adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, se determinó que los CAs obtenidos poseen alta área superficial: los activados con H_3PO_4 tienen una estructura microporosa y los activados con KOH mostraron tener micro y ligera mesoporosidad, confirmada con las micrografías obtenidas por SEM. Los CAs con KOH mostraron una mayor capacidad de adsorción de fenol que los tratados con H_3PO_4 , lo cual está relacionado con la presencia de grupos básicos. A partir de una solución de 100 ppm de fenol, se logró adsorber 93,3 y 61,6% con los CAs con KOH (NK1-700) y con H_3PO_4 (NF0,67-500), respectivamente, frente a un 7,6% de remoción logrado con el carbón comercial M-2184 (Merck); mientras que de una solución de 500 ppm de fenol los CAs con KOH (NK1-700) y con H_3PO_4 (NF0,94-500) removieron hasta 163,7 y 102,3 mg de fenol/g de CA, respectivamente.

Palabras clave: pepas de níspero, carbón activado, activación química, adsorción de fenol.

ADSORPTION OF FENOL WITH ACTIVATED CARBON PREPARED FROM COMMON MEDLAR STONES, BY CHEMICAL ACTIVATION

ABSTRACT

In this work, activated carbons (ACs) were prepared from common medlar stones (*Mespitus communi*), by chemical activation with H_3PO_4 and KOH. The influence of the chemical impregnation ratio (activant agente/precursor, w/w) and the temperature of activation on the adsorption capacity of fenol, was evaluated. Measuring the adsorption of N_2 at $-196\text{ }^\circ\text{C}$, were determined that the ACs obtained, have high surface area: the activated with H_3PO_4 have microporous structure, and those activated with KOH have micro and light mesoporosity, confirmed with micrography obtained by SEM. The ACs with KOH showed the highest capacity adsorption of phenol than those tratated with H_3PO_4 , it is relateded with presence of basic groups. For 100 ppm solution of phenol, the ACs activated with KOH (NK1-700) and H_3PO_4 (NF0,67-500), uptake 93,3 and 61,6%, respectively against a 7,6% achieved with comercial carbon M-2184 (Merck); while of 500 ppm solution, ACs with KOH (NK1-700) and H_3PO_4 (NF0,94-500) uptake up to 163,7 and 102,3 mg of phenol/g of AC, respectively.

Key words: medlar stones, activated carbon, chemical activation, fenol adsorption.

^a Dpto. Académico de Ingeniería de Alimentos, Facultad de Ingeniería Pesquera y de Alimentos, Universidad Nacional del Callao- Av. Juan Pablo s/n. Callao 02, Perú, glory331@hotmail.com

^b Dpto. de Ciencias- Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria 1801-San Miguel – Lima 32.

INTRODUCCIÓN

El incremento de la contaminación ambiental tanto en el agua como en el aire, ha motivado un interés creciente en la investigación y desarrollo de métodos eficaces de descontaminación. La adsorción con carbón activado (CA) de origen vegetal, ha sido recomendado por la Agencia de Protección Ambiental de EE UU (USEPA) como una de las mejores tecnologías disponibles en la remoción de contaminantes orgánicos¹; sin embargo, el alto costo del material, ha motivado la búsqueda de otros precursores adecuados, económicos y disponibles, así como métodos más efectivos para su preparación. Con este propósito, se han llevado a cabo muchos estudios sobre la preparación de CAs a partir de residuos lignocelulósicos entre ellos: pepas de aceituna y cáscara de nueces con KOH^2 ; pepas de dátiles³ y madera de álamo amarillo y roble blanco⁴ con H_3PO_4 . Sin embargo las propiedades del CA varían ampliamente con el precursor y el método de preparación. En este contexto, las pepas de níspero de palo (*Mespilas communi*) material lignocelulósico novedoso, se perfila como buen precursor de CA, ya que además de tener bajo contenido de cenizas y alto contenido de carbono, determinado mediante un análisis previo, es subproducto de una industria emergente (conservas) en el Perú⁵.

El fenol es un sólido blanco cristalino de fórmula química $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, es considerado altamente tóxico, aun en bajas concentraciones, y se encuentra presente en efluentes líquidos provenientes de fábricas de resinas fenólicas, de fibras sintéticas, plaguicidas, colorantes, aceites lubricantes, etc. El fenol por exposición prolongada paraliza el sistema nervioso central y lesiona el riñón y pulmón; la parálisis puede desembocar en muerte. Los límites permisibles de fenol en agua potable fijado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) es 0,001 mg/L y en aguas residuales fijado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) es 0,1mg/L¹. Existen en la actualidad métodos que permiten reducir la concentración de fenol, tales como tratamientos biológicos, la incineración, la adsorción y la oxidación electroquímica; siendo las dos últimas las más empleadas. Dabrowski y col.⁶, en una revisión sobre la influencia de los parámetros importantes en el proceso de adsorción de fenol, señalaron que la naturaleza química de la superficie del carbón activado es el factor más importante, además de la estructura porosa y el pH de la solución.

En este trabajo, se han empleado pepas de níspero de palo, provenientes del departamento de Ayacucho, como materia prima para la preparación de carbones activados aplicando un método químico con KOH y H_3PO_4 , con el objeto de estudiar la influencia de la razón de impregnación y la temperatura de activación en las características estructurales y texturales de los carbones y en su capacidad de adsorción de fenol.

PARTE EXPERIMENTAL

Características físicas y análisis elemental de la materia prima

Los carbones activados han sido preparados a partir de pepas de níspero de palo provenientes del Dpto. de Ayacucho, y la identificación taxonómica se realizó en la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, en el laboratorio de Botánica. Luego de obtener las pepas, se lavaron y secaron hasta peso constante a 70 °C; se molieron y tamizaron hasta un tamaño de partículas de 4-5 mm. Se realizó el análisis previo, según normas estándar, para determinar: el porcentaje de humedad, material volátil y cenizas. El análisis elemental se realizó por Difracción de Rayos X Analíticos, en el Laboratorio de Física de la Universidad Autónoma de México (tablas 1A y 1B).

Preparación de los carbones activados

El método empleado fue la impregnación por vía húmeda del precursor (pepa de níspero) con dos soluciones impregnantes; para ello, en un rotavapor se pusieron en contacto 50 g de precursor con 250 mL de solución de H_3PO_4 al 85%, a una razón de impregnación de 0,54; 0,67

y 0,94g de H_3PO_4 /g de precursor, y se mantuvo con agitación constante a 50 °C por 3 h, seguido de un proceso de carbonización realizado en un reactor tubular de lecho fijo, a diferentes temperaturas: 300, 400 y 500 °C, durante 1 hora, en flujo continuo de N_2 de 100 cc/min. Para remover el exceso de H_3PO_4 los carbones se lavaron con agua destilada y una solución al 5% de $NaHCO_3$ hasta que el pH del agua de lavado fue de 5,5. Luego, los carbones se secaron en una estufa a 70 °C, hasta peso constante y se almacenaron en envases cerrados herméticamente, para los análisis posteriores. De la misma forma se procedió para activar los carbones con KOH, con la diferencia de que se trabajó a razones de impregnación de 0,5; 0,75 y 1,0 g de KOH/g de precursor y a 500, 600 y 700 °C como temperaturas de activación y las muestras fueron lavadas con abundante agua destilada hasta pH neutro⁷. A continuación se calcularon los rendimientos de los carbones obtenidos mediante la fórmula³:

$$\% \text{ Rendimiento} = \left(\frac{\text{peso del producto final}}{\text{peso del precursor}} \right) 100$$

La nomenclatura de los CAs obtenidos incluye la identificación del precursor(N); la identificación del agente activante “F” para el H_3PO_4 y “K” para el KOH; la razón agente activante a precursor y la temperatura de activación. Por ejemplo la muestra NF0,54-300 se preparó usando 0,54 g de H_3PO_4 /g de precursor y se activó a 300 °C. El listado de los CAs obtenidos y el de la muestra comercial usada para referencia, se reporta en la tabla 2.

Estudio de la adsorción de fenol

Todos los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en un sistema batch. Se analizaron el efecto de los siguientes parámetros: tiempo de equilibrio (rango de variación entre 0 y 24 h), pH (rango de variación entre 1,5 y 10), relación: masa de adsorbente/volumen de la solución (rango de variación de 0,05 hasta 0,2 g/L). Concentración inicial de fenol (rango de variación de 50 hasta 500 ppm). Para el estudio de cada parámetro, las demás condiciones del proceso se mantuvieron constantes. Para la determinación del fenol en las soluciones iniciales y residuales una vez alcanzado el equilibrio, se aplicó la técnica colorimétrica de acomplejamiento del fenol, con 4-aminoantipirina (ASTM D1782-91)⁸; y analizado por UV-visible a 510 nm, espectrofotómetro PERKIN ELMER modelo Lambda 2.

Se calculó la cantidad de fenol retenida en el carbón activado, mediante la siguiente fórmula:

$$qe = \frac{(Co - Ce) V}{W}$$

donde, **Co** y **Ce** son las concentraciones de fenol inicial y en el equilibrio respectivamente expresado en mg/L, **V** es el volumen (L) de la solución y **W** es el peso (g) de carbón activado.

Se determinó el % de adsorción, mediante la ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(Ci - Cf) 100}{Ci}$$

donde **Ci** y **Cf** son la concentración de fenol inicial y en el equilibrio, respectivamente.

Caracterización de los carbones activados

Se llevó a cabo un análisis textural para las series de CAs que resultaron con mejor capacidad de adsorción de fenol NF0,94 y NK1,0; así como al carbón M-2184. Dicho análisis, se realizó

por determinación de la cantidad de N_2 gaseoso adsorbido en equilibrio a la temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$, en un intervalo de presiones relativas (P/P_0) creciente hasta 1. En la figura 1, se observan las isotermas de adsorción de N_2 , de algunos carbones activados. El área superficial se calculó por el método BET (A_{BET}), en el rango de $0,005 < P/P_0 < 0,35$. El volumen total de poros (V_{tp}), se calculó de la cantidad de N_2 adsorbida a P/P_0 0,92 ó 0,99; el volumen de microporos (V_{mi}), fue calculado del volumen de N_2 adsorbido a $P/P_0 = 0,1$ ⁹. El volumen de mesoporos (V_{meso}) se calculó por diferencia de V_{tp} y V_{mi} . El diámetro promedio de poro (D_{pBET}) se calculó del mediante la fórmula $4V_{\text{tp}}/A_{\text{BET}}$.

La determinación de grupos ácidos y básicos, se realizó mediante el método de titulación de Bohem. Para ello, se pesó 0,25 g de CA (NK1,0-700 y NF0,94-500) en polvo y se mezclaron con 50 mL de soluciones 0,05 M de NaOH o HCl. La mezcla se mantuvo en agitación por 24 h a 150 RPM; posteriormente se tomaron alícuotas de 20 mL del líquido sobrenadante y el exceso de ácido o base se tituló con HCl o NaOH usando como indicador verde de bromocresol¹⁰. Para complementar la caracterización, se tomaron micrografías para observar la morfología del precursor y los CAs seleccionados; estos ensayos se realizaron en un Microscopio JEOL SEM 5600 LV, en el Laboratorio de Física de la Universidad Autónoma de México.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características del precursor

Un precursor adecuado para obtener carbones activados debe tener: alto contenido de carbono fijo y de materia volátil, alta densidad de empaquetamiento; y bajo contenido de cenizas. La tabla 1A muestra los resultados del análisis proximal del precursor, donde se observa un bajo contenido de cenizas y un alto contenido de volátiles, valores semejantes a los obtenidos para las pepas de cerezas y albaricoque¹¹. De los análisis realizados mediante DRX Analíticos, se determinó la composición química del precursor, el cual mostró un alto contenido de carbono (57,72%) y bajo contenido de azufre (0,14%). Se observa una relación O/C de 0,68 típico de un material lignocelulósico⁷. Un bajo contenido de S, posiblemente favorece el desarrollo de elevadas áreas superficiales¹².

Tabla 1A. Propiedades de la materia prima.

Análisis proximal (% en peso)			
Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
2,93	81,33	0,46	15,28

Tabla 1B. Análisis elemental de la materia prima.

Elemento contenido (% en peso)							
C	O	Ca	Al	K	Cl	Si	S
57,72	38,99	1,63	0,60	0,38	0,29	0,25	0,14

Evaluación de la influencia de los métodos de preparación en el rendimiento y capacidad de adsorción de fenol de los carbones activados.

El rendimiento de CA, es un parámetro muy importante debido a que nos permite conocer si el precursor y el método usados resultan económicos. En la tabla 2 observamos, en general, que

los rendimientos de los CAs disminuyen con el incremento de la temperatura y la razón de impregnación, para ambas series (activadas con KOH y H₃PO₄). Se obtienen mejores rendimientos para los carbones activados con H₃PO₄, serie en la que las variaciones son mínimas; los rendimientos obtenidos en el orden de 46,2- 54,3%, coinciden con los reportados por otros investigadores para precursores similares^{3,4} frente a valores entre 19,2-28,9% obtenidos para los activados con KOH. Estos últimos resultados indican, rendimientos relativamente elevados y que se atribuye a que se pueden formar carbones con baja porosidad⁷, lo que no concuerda con nuestros resultados pues el carbón NK1,0-700, tuvo un rendimiento de 25,3% y presenta elevada porosidad, como se verá más adelante.

Tabla 2. Carbones activados preparados, parámetros de activación y rendimiento.

Carbón	Razón de impregnación (g de agenteactivante/gde recurso)	Temperatura de activación (°C)	Rendimiento (%)
NF0,54-300	0,54	300	54,3
NF0,54-400	0,54	400	53,5
NF0,54-500	0,54	500	53,2
NF0,67-300	0,67	300	50,8
NF0,67-400	0,67	400	50,6
NF0,67-500	0,67	500	49
NF0,94-300	0,94	300	47,3
NF0,94-400	0,94	400	46,9
NF0,94-500	0,94	500	46,2
NK0,5-500	0,5	500	24,6
NK0,5-600	0,5	600	24,5
NK0,5-700	0,5	700	19,2
NK0,75-500	0,75	500	24,3
NK0,75-600	0,75	600	24,1
NK0,75-700	0,75	700	20,8
NK1,0-500	1,0	500	28,9
NK1,0-600	1,0	600	26,4
NK1,0-700	1,0	700	25,3
M-2184	-	-	-

La figura 1, muestra la influencia de los parámetros de activación de los CAs obtenidos y el CA comercial en la remoción de 100 ppm de fenol. Se observa que las remociones óptimas se lograron con los carbones NK1,0-700 y NF0,67-500, que fueron de 93,3 y 61,6% respectivamente; con el CA comercial M-2184 sólo se obtuvo el 7,6%. La serie NF mostró una tendencia creciente al igual que la serie NK, excepto el CA NK0,75-700, que muestra una menor adsorción.

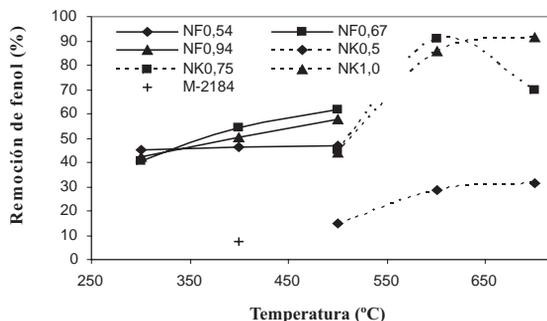


Figura 1. Influencia de la razón de impregnación y de la temperatura de activación de los CAs y comercial, en la remoción de 100 ppm de fenol, a pH 5,5; 400 RPM, por 6h.

Características texturales de los carbones activados.

En la figura 2 se observan las isotermas de adsorción de N₂ para los carbones preparados con mejor capacidad de adsorción de fenol y el comercial. Todas las isotermas son esencialmente del tipo I, características de materiales microporosos. La isoterma del CA NK1,0-500 es del tipo IV, característico de materiales micro-mesoporosos. Esos resultados coinciden con los esperados para materiales lignocelulósicos^{7,9,11}. Cabe indicar que el CA comercial M-2184, muestra valores muy bajos de volumen adsorbido de N₂.

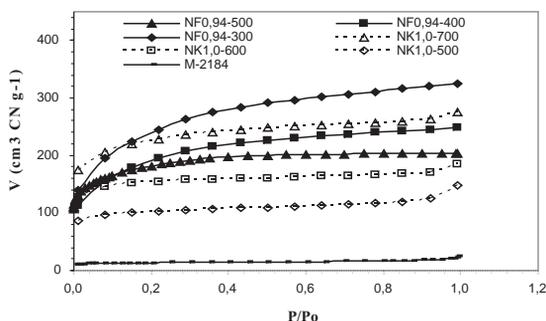


Figura 2. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C, para CAs de la serie NK1,0 y NF0,94-500 y comercial.

Las características texturales de los CAs de las series NK1,0 y NF0,94, se muestran en la tabla 3. Se observa, en general, que el área superficial (A_{BET}) y el volumen de microporos ($V_{micro}^{0,1}$), se incrementa con la temperatura de activación en ambas series, coincidente con la literatura^{7,12}. La mesoporosidad tiene similar tendencia, excepto para el CA NF0,94-500 en el cual disminuye, lo cual se puede atribuir a la mayor microporosidad (78,73%) de este carbón en su serie. Respecto al porcentaje de microporos, en general los CAs obtenidos mostraron valores altos, lo que confirma su carácter microporoso. El tamaño promedio de poro, D_{PBET} , más pequeño de los CAs obtenidos lo posee el CA NF0,94-500 (21,04 Å) y el más grande lo posee el CA NK1,0-500 (25,56 Å). El valor de volumen total de poros (V_{tp}) de los

CAs obtenidos, en la serie NF alcanzó un máximo a 400 °C y luego disminuyó ligeramente a 500 °C. Mientras que en la serie NK, muestra una tendencia creciente con la temperatura. El carbón M-2184, presenta menor A_{BET} , V_{tp} , $V_{\text{micro}}^{0,1}$, menor % de microporos y un mayor D_{pBET} que para todos los CAs obtenidos.

Tabla 3. Carbones activados de las series NK1,0 y NF0,94 y características texturales.

Carbón	A_{BET} (m^2/g)	V_{tp} (cc/g)	$V_{\text{micro}}^{0,1}$ (cc/g)	V_{meso} (cc/g)	$\frac{\%V_{\text{micro}}^{0,1}}{V_{\text{tp}}}$	D_{pBET} (Å°)
NF0,94-300	621	0,3787	0,2507	0,1280	66,20	24,408
NF0,94-400	790	0,4945	0,3130	0,1815	63,30	25,046
NF0,94-500	884	0,4650	0,3661	0,0989	78,73	21,040
NK1,0-500	243	0,1550	0,1213	0,0337	78,26	25,561
NK1,0-600	453	0,2642	0,2285	0,0357	86,49	23,320
NK1,0-700	686	0,4068	0,3243	0,0825	79,72	23,703
M-2184	44	0,0326	0,0192	0,0134	58,90	29,758

En la figura 3, aparecen la micrografías del precursor y los CAs NK1,0-700 y NF0,94-500, obtenidas mediante el análisis SEM. En el precursor se observa una masa bastante compacta, con presencia de poros incipientes. El carbón NF0,94-500, activado con H_3PO_4 , presenta una estructura bastante homogénea y esencialmente microporosa, porque aún para grandes aumentos no se observa presencia de poros más grandes, lo cual coincide con el aspecto físico de éste, que es más compacto. En cambio, el carbón NK1,0-700, activado con KOH presenta una morfología heterogénea con micro y mesoporosidad, que le dan al carbón un aspecto más “esponjoso”. Este tipo de estructura, también se formaba con carbones activados con KOH, preparados a partir de pepa de aceituna y cáscara de nuez².

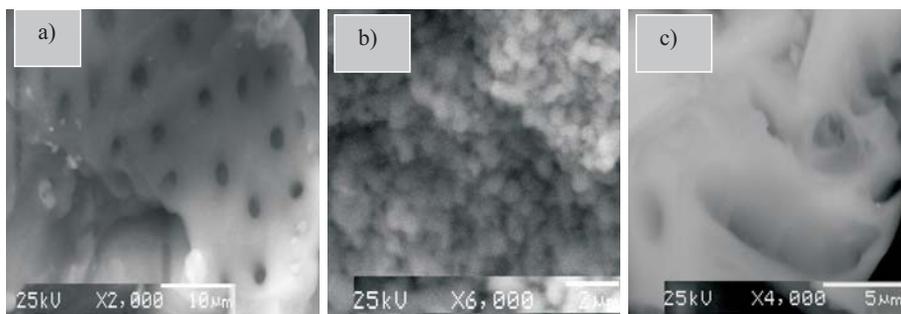


Figura 3. Micrografías SEM de: a) precursor y CAs producidos: b) NF0,94-500; y c) NK1,0-700.

Química superficial de los carbones activados.

La tabla 4, muestra valores de grupos ácidos y básicos para los CAs NK1,0-700 y NF0,94-500 y las cantidades máximas de adsorción de fenol. Se puede observar que el método de preparación influye en la cantidad de grupos ácidos y básicos presentes en la superficie de los carbones; la muestra NF presentan mayores valores de grupos ácidos y la NK valores mayores

de grupos básicos. Es claro que los grupos ácidos no favorecen la adsorción de fenol, mientras que los grupos básicos, sí. Esto, se deduce del hecho de que el CA NF0,94-500 que posee mayor cantidad de grupos ácidos y una pequeña cantidad de grupos básicos, removió menor cantidad de fenol que el CA NK1,0-700 que tiene menor cantidad de grupos ácidos y mayor cantidad de grupos básicos. Está establecido que la adsorción de fenol está gobernada por interacciones de dispersiones π - π entre el plano basal del CA y los anillos aromáticos del adsorbato. Así, los grupos básicos promueven la adsorción de fenol porque forman un complejo donador-aceptor de anillo aromático. Por el contrario los grupos ácidos inhiben la adsorción de fenol porque incrementan la afinidad del CA por el agua, y ésta podría bloquear los microporos, ya que debilitan las interacciones π - π ⁶.

Tabla 4. Grupos ácidos y básicos, y la máxima capacidad de adsorción de fenol, de los CAs selectos: K1,0-700 y NF0,94-500.

Carbón activado	Grupos ácidos (mmol/g)	Grupos básicos (mmol/g)	Adsorción de fenol (mg/g CA)
NF0,94-500	1,2739	0,0368	102,3
NK1,0-700	0,1962	0,8829	163,7

Evaluación de los parámetros que afectan la adsorción de fenol

En la figura 4 se muestran las curvas cinéticas de los CAs selectos; NK1,0-700 y NF0,94-500. Se observa que para ambos carbones, el tiempo de equilibrio se alcanza a las 6 h, observándose un rápido descenso de la concentración de fenol en la primera hora. La mínima cantidad residual de fenol en la solución fue de 6,9 y 38,4 mg de fenol/L, respectivamente. Este mismo tiempo de equilibrio fue determinado por ALAM Z, et al¹⁴, para la adsorción de fenol con CAs de materiales lignocelulósicos. No se consideró el ajuste de los datos por modelos cinéticos en este artículo.

La figura 5 a), muestra la influencia de la relación: (masa de adsorbente/volumen de solución) en la remoción de fenol, en el CA NF0,67-400. El porcentaje de remoción se incrementa casi proporcionalmente con la dosis de CA; las dosis se incrementaron en 0,05 g cada vez hasta un máximo de 0,2 g: a 0,05 y 0,1 g se obtuvieron 29,3 y 54,4%, respectivamente. Con 0,2 g de CA sólo se removió el 71,8%, dando una tendencia a estabilizarse y alcanzar el equilibrio. De estos resultados, se estableció que la mejor dosis para los ensayos posteriores era de 0,1g. En la literatura Kaleta J, reporta similares tendencias¹⁵.

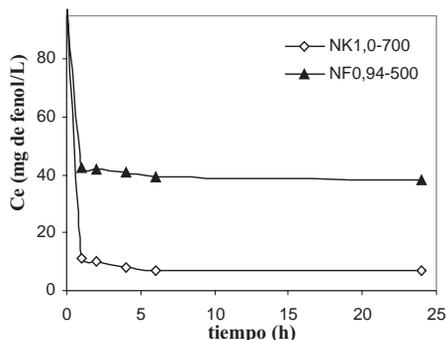


Figura 4. Curvas cinéticas de adsorción de fenol para los CAs NK1,0-700 y NF0,94-500. Parámetros empleados: 0,1 g de CA; pH5,5; [fenol] = 100 ppm; agitación 400 RPM

La figura 5 b), muestra la influencia del pH en la remoción de fenol, en el CA NF0,67-400. Una máxima remoción de 57,5% se obtuvo a pH 5,5 por ende se trabajó para la obtención de las isothermas a pH 5,5, correspondiente al pH natural de la solución. Los reportes de la literatura⁶, sostienen que la adsorción de fenol decrece tanto a pH bajos como a altos. Esto es debido a que el pKa del fenol es 9,89; así las especies adsorbidas arriba de este pH son mayormente aniónicas. La repulsión entre el anión fenolato y la capa superficial reduce la adsorción. A un bajo valor de pH se introducen protones en la solución, los cuales compiten por los sitios carbonílicos del CA, lo que podría ocasionar que la adsorción disminuya.

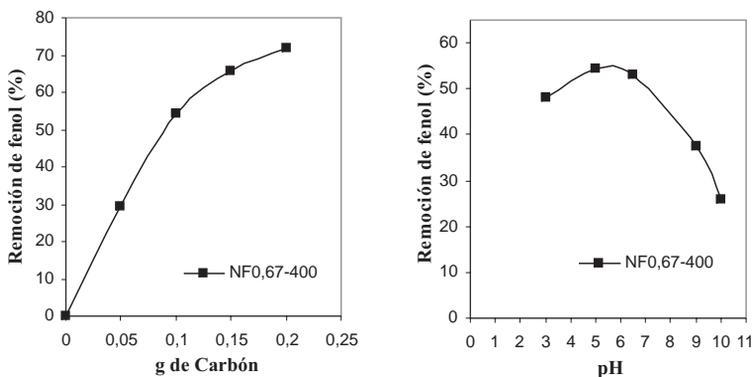


Figura 5. Influencia de: a) la relación: (masa de adsorbente/volumen de solución) y b) el pH para el carbón NF0,67-400. Parámetros empleados: [fenol] = 100 ppm; agitación 400 RPM; tiempo = 6h.

La figura 6, muestra las isothermas de adsorción de fenol de los CAs de las series NK1,0 y NF0,94, que mostraron tendencias crecientes definidas en la capacidad de adsorción. De éstas se determinaron que los CAs que lograron mejor capacidad de remoción fueron los preparados a una mayor razón de impregnación y activados a una mayor temperatura de ambas series; NK1,0-700 removió hasta 163 mg de fenol/g y NF0,94-500, hasta 102 mg de fenol/g. Éstos CAs además son los que poseen las A_{BET} y V_{micro} más altos, de su serie. Varias investigaciones⁶, sostienen que la cantidad de fenol adsorbida se incrementa con el incremento del A_{BET} y V_{tp} , y que la adsorción de fenol no se restringe estrictamente a los microporos; esto concuerda con nuestros resultados si nos remitimos a la tabla 3.

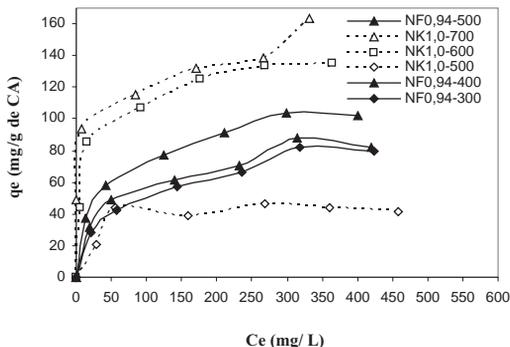


Figura 6. Isothermas de adsorción de fenol para CAs de la serie NK1,0 y NF0,94. Parámetros empleados: 0,1 g de CA; pH = 5,5; [fenol] = 100 ppm; agitación 400 RPM; tiempo = 6h.

Con el fin de estimar la capacidad de adsorción, se aplica la isoterma de Langmuir un típico modelo de adsorción en monocapa, que asume una superficie homogénea. Para el caso de líquidos se aplica una expresión generalizada, que relaciona la concentración del sustrato en el adsorbente sólido q_e , la remoción, y la concentración del sustrato C_e en el equilibrio:

$$q_e = \left(\frac{K_L q_m C_e}{1 + q_m C_e} \right) \tag{4}$$

donde q_m y K_L son constantes de Langmuir, representan la capacidad máxima de adsorción, para la carga de fase sólida y la constante de energía relacionada al calor de adsorción, respectivamente.

En el caso de líquidos también se pueden conseguir buenos ajustes con la isoterma linealizada de Freundlich, que relaciona la capacidad de remoción del sustrato q_e (mg/g) de adsorbente y la concentración residual del sustrato C_e (mg/l) en el equilibrio:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{5}$$

donde, el intercepto $\ln K_F$ es una medida de la capacidad del adsorbente, y la pendiente $1/n$ es la intensidad de la adsorción. El modelo Freundlich básicamente es para corregir la asunción de Langmuir, para la adsorción en superficies energéticamente no homogéneas.

Los datos experimentales obtenidos se pueden ajustar a los modelos de las isotermas de Freundlich y de Langmuir. Los gráficos obtenidos se indican en la figura 7 y en la tabla 5 se observan los parámetros de cada modelo que ajustan dichas ecuaciones que ajustan dichas ecuaciones.

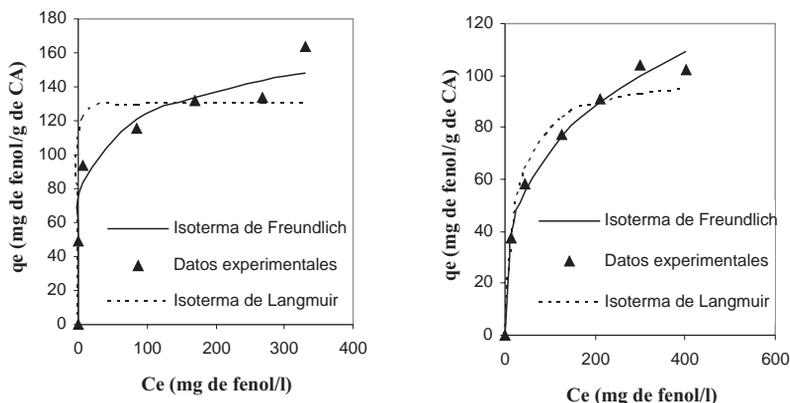


Figura 7. Correlación de los datos experimentales con los modelos de las isotermas de Freundlich y Langmuir para los CAs: a) NK1,0-700 y b) NF-0,94-500.

De esta tabla, se observa por los valores de r y R^2 que los datos experimentales se ajustan mejor con la ecuación de Freundlich. Estos resultados coinciden con lo reportado por otras investigaciones^{1,6,14}. Teniendo en cuenta, las asunciones en las que se basa el modelo, se puede establecer que el proceso de adsorción de fenol se produce en sitios energéticamente no homogéneos, en los que no existen interacciones laterales de molécula a molécula.

Tabla 5. Parámetros de los modelos de las isotermas de Freundlich y Langmuir para la remoción de fenol

Parámetro	NK1,0-700	NF-0,94-500
Isoterma de Freundlich		
K_F	61,265	17,518
n	6,6901	3,277
R^2	0,9876	0,988
r	0,9938	0,994
Isoterma de Langmuir		
q_m (mg/g)	130,21	100
K_L (L/mg)	2,021	0,042
R^2	0,914	0,9722
r	0,956	0,986

CONCLUSIONES

- La pepa de níspero de palo (*Mespilas communi*) resultó ser un buen precursor para preparar CA, debido a su bajo contenido de cenizas (0,46 %) y azufre (0,14%), alto contenido de volátiles y carbono fijo (81,3 y 58 %), respectivamente.
- Los métodos de preparación de CA y la naturaleza del precursor influyen en el rendimiento, las características texturales y adsorbentes del CA. El tipo de agente activante, la razón de impregnación y la temperatura resultaron ser los parámetros más importantes.
- El rendimiento de CA tiende a disminuir con el aumento de la razón de impregnación y el aumento de la temperatura de activación.
- Los carbones obtenidos con H_3PO_4 , tuvieron los más altos rendimientos y esencialmente fueron carbones microporosos con elevadas A_{BET} .
- Los carbones activados con KOH, produjeron menores rendimientos y resultaron tener una estructura heterogénea con micro y mesoporosidad.
- La adsorción de fenol fue mayor en aquellas muestras que tenían el A_{BET} y el V_{tp} , bastante altos. Además, se determinó que la presencia de grupos ácidos no favorece la adsorción, mientras que los grupos básicos sí.
- La adsorción de fenol también se ve afectada por el pH de la solución; los mayores resultados se lograron a pH igual a 5,5.
- Los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de la isoterma de Freundlich.
- Los mejores CAs obtenidos fueron: NK1,0-700 y NF0,94-500, por su mayor capacidad de adsorción de fenol.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a las siguientes personas: Dr. Jesús Valencia, Dra. Gloria Restrepo, Gemma Gómez y al Dr. Dwigth Acosta, por el apoyo brindado para realizar los ensayos de caracterización de los carbones activados.

REFERENCIAS

1. Somnath Mukherjee, Sunil Kumar, Amal K. Misra, and Maohong Fan. *Chemical Engineering Journal* 2007; 129: 133-142.
2. Martínez M, Torres M, Guzmán C, Maestri D. *Industrial Crops and Products* 2006; 23: 23-28.
3. Haimour N and Emeish S. *Waste Management* 2005; xxx: 9 Pages.
4. Jagtoyen M and Derbyshire F. *Carbón* 1998; 36(7-8): 1085-1097.
5. Palomino, F. Estudio Tecnológico para la producción de conserva de níspero (*Mespilas germanica*). [Tesis Grado]. Ayacucho, Perú: Universidad Nacional San Cristóbal de Huamanga; 2000.
6. Dabrowski A, Podkscielny P, Hubicki Z, Barczak M. *Chemospher* 2005; 58: 1049-1070.
7. Molina -Sabio M, Rodríguez-Reinoso F. *Physicochem. Eng. Aspects. Colloids and Surfaces* 2004; 241: 15-25.
8. ASTM Designation: D 1783-91. Standar Test Methods for Phenolic Coumpounds in Water.
9. Mohamed F, Khater W, Mostaza M. *Chemical Engineering* 2006; 116: 47-52.
10. Aygün A, Yenisoay-Karakas S, Duman I. *Microporous and Mesoporous Materials* 2003; 66: 189-195.
11. Savova D, Apak E, Ekinici E, Yardim F, Petrov N, Budinova T. et al. M. *Biomass & Bioenergy* 2001:21, 133-142.
12. Sentorun-Shalaby C., Ucak-Astarhoglu M., Artok L., Sarici C. *Microporous and Mesoporous Materials* 2006; 88: 126-134.
13. Robau-Sánchez A, Aguilar-Elguézabal A, Aguilar-Pliego. *Microporous and Mesoporous Materials* 2005; 85: 331-339.
14. Alam Z, Muyibi S, Mansor M, Wahid R. *Journal of Environmental Sciences* 2007; 19: 103-108.
15. Kaleta J. *Can, J. Civ. Eng.* 2006; 33:546-551.