

## REMOCIÓN DE CROMO (VI) EMPLEANDO CARBONES PREPARADOS POR ACTIVACIÓN QUÍMICA A PARTIR DE LAS ASTILLAS DE EUCALIPTO

Carmencita Lavado Meza<sup>a\*</sup>, María del Rosario Sun Kou<sup>b</sup>, Nidia Recuay Arana<sup>b</sup>

### RESUMEN

Se prepararon dos tipos de carbones activados a partir de astillas de eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill) mediante activación química usando hidróxido de potasio (KOH) y ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) como agentes activantes. Estos materiales fueron preparados con una razón de impregnación de 1,0g/gca, a la temperatura de carbonización de 600°C con un flujo de N<sub>2</sub> de 100 cm<sup>3</sup>/min. Los carbones activados fueron caracterizados mediante FTIR, adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K y medida de los grupos ácidos superficiales. Se evaluó la capacidad de adsorción de Cr(VI) en soluciones acuosas y en este proceso se analizó también la influencia de la concentración inicial y el pH de la solución. Los resultados cinéticos se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden y los resultados de las isotermas se correlacionaron mejor con el modelo de Langmuir, indicando que la adsorción se llevó a cabo en centros activos energéticamente homogéneos. Los mejores resultados se obtuvieron con el carbón activado P1/600, con una capacidad de adsorción 75,2 mg/g a pH=2.

**Palabras clave:** carbón activado, activación química, adsorción de Cr(VI), tratamiento de aguas.

## CHROMIUM (VI) ADSORPTION WITH ACTIVATED CARBONS PREPARED FROM WOOD CHIPS OF EUCALIYTUS BY CHEMICAL ACTIVATION

### ABSTRACT

Two types of activated carbons from chips of eucalyptus (*Eucalyptus globulus* Labill) were prepared by chemical activation using potassium hydroxide (KOH) and phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) as activating agents. These materials were prepared with an impregnation ratio of 1,0 g/gca, carbonization temperature of 600°C with a N<sub>2</sub> flow of 100 cm<sup>3</sup>/min. Activated carbons were characterized by FTIR, N<sub>2</sub> adsorption at 77 K and measurement of surface acid groups. We evaluated the adsorption capacity of Cr (VI) in aqueous solutions and in the process we also analyzed the influence of the initial concentration and pH of the solution. The kinetic results were adjusted better to the pseudo second order model and the results of the isotherms were correlated better with the Langmuir model, indicating that the adsorption is carried out in homogeneous energetically active centers. The best results were obtained with activated carbon P1/600 with an adsorption capacity of 75,2 mg/g at pH=2.

**Key words:** activated carbon, chemical activation, adsorption of Cr (VI), water treatment.

---

<sup>a\*</sup> Facultad de Agronomía, Universidad Nacional del Centro del Perú, Av. Mariscal Castilla km 5, El Tambo, Huancayo, e-mail: calmeza@hotmail.com

<sup>b</sup> Dpto. de Ciencias- Sección Química. Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria 1801-San Miguel - Lima 32.

## INTRODUCCIÓN

El cromo es un metal tóxico que en aguas residuales se encuentra principalmente en las formas iónicas: trivalente Cr(III) y hexavalente Cr(VI)<sup>1</sup>, dependiendo del pH de la solución, siendo el Cr(VI) el más tóxico y el que tiene mayor movilidad en solución, mientras que el Cr(III) no es dañino a bajas concentraciones y su movilidad es baja, ya que el Cr(OH)<sub>3</sub> es poco soluble<sup>2</sup>. Particularmente, el Cr(VI) tiene efectos carcinogénicos en animales y mutagénicos en humanos y bacterias. La contaminación del agua por cromo, generalmente, se debe a los efluentes industriales no tratados, generados por la minería, las industrias de curtiembre, galvanoplastia, y en la producción de acero, cemento, colorantes, material fotográfico y pinturas corrosivas<sup>3</sup>. La legislación peruana establece un límite máximo permisible (LMP) de Cr(VI) en los efluentes industriales de 0,1 ppm y de 0,05 ppm en agua potable. El cromo puede removerse empleando diversos métodos como: reducción, precipitación química, intercambio iónico y adsorción, siendo este último método uno de los más empleados por su versatilidad y bajo costo.

El carbón activado es un material que posee excelentes propiedades adsorbentes debido a que exhibe una alta área superficial, gran porosidad y presenta diversos grupos funcionales ácidos y básicos en su superficie<sup>4</sup>. Estudios realizados por diversos grupos de investigación<sup>(4-7)</sup> muestran que el carbón activado es un excelente material adsorbente en la remoción de sustancias orgánicas como fenoles, pesticidas, y aminas o nitratos, así como de diversos metales pesados en solución como Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Hg<sup>2+</sup>.

Los carbones activados pueden ser preparados a partir de materiales ricos en carbono como los materiales lignocelulósicos<sup>8</sup>, tales como cáscara de coco, pepas de aceituna, bagazo de caña de azúcar, etc.; muchos de estos materiales, en la actualidad, son considerados desechos agrícolas. Con el fin de reducir los costos de producción, mayormente se buscan materiales económicos y disponibles en la región. Teniendo en cuenta lo anterior, para este trabajo se seleccionó como materia prima el *Eucalyptus globulus* Labill, que es una especie de eucalipto abundante en el Perú, especialmente en el valle del Mantaro. El presente estudio tuvo por objetivos la preparación y caracterización de carbones activados a partir de astillas de eucalipto, mediante activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y KOH, y su aplicación como material adsorbente en la retención de Cr(VI) presente en soluciones acuosas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparación del material adsorbente

Se prepararon dos carbones activados, los cuales diferían en la solución impregnante empleada (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y KOH), siguiendo el procedimiento reportado por Lavado *et al.*<sup>5</sup>, y Bendezú *et al.*<sup>7</sup>. Se utilizó un método de impregnación por vía húmeda, a una relación de 1,0 g/g<sub>ca</sub> [masa de agente activante (g) / masa de carbón activado (g<sub>ca</sub>)], seguido de un proceso de carbonización que se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, a la temperatura de 600°C, durante 1 hora con flujo continuo de N<sub>2</sub> de 100 cm<sup>3</sup>/min. Finalmente, los carbones obtenidos fueron lavados con abundante agua destilada, secados en una estufa por 24 horas a 80°C y tamizados con malla 200 para tener un tamaño uniforme de partícula. Los carbones impregnados con KOH y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, fueron identificados como K1/600 y P1/600, respectivamente.

### Caracterización de los materiales

La caracterización textural de los carbones activados se realizó por adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura de 77K, utilizando un equipo Micromeritics modelo GIQ-UPV. Los materiales

fueron previamente desgasificados a 200°C por un tiempo de 12 h, con el objeto de eliminar el agua fisisorbida y posibles impurezas que hubiera en la superficie del sólido. Para la determinación del área superficial y volumen de microporos se utilizaron las ecuaciones de Brunauer-Emmett-Teller (BET)<sup>9</sup> (Ec.1) y de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Ec.2):

$$\frac{1}{[V(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

$$\log N = \log N_m - D \log^2 (P/P_0) \quad (2)$$

Donde:

V es el volumen adsorbido por gramo de muestra (cm<sup>3</sup>/g). V<sub>m</sub> es el volumen adsorbido para la formación de la monocapa por gramo de muestra (cm<sup>3</sup>/g). P es la presión del nitrógeno adsorbido en el equilibrio (atm). P<sub>0</sub> es la presión de saturación del nitrógeno en condiciones normales (atm). P/P<sub>0</sub> es la presión relativa. C es la constante BET relacionada con el calor de adsorción. N es la cantidad de moléculas adsorbidas por gramo de muestra (moléculas/g). N<sub>m</sub> es la cantidad de moléculas adsorbidas para la formación de una monocapa por gramo de muestra (molécula/g). D es la constante relacionada con el coeficiente de afinidad y la temperatura.

El estudio de los grupos funcionales presentes en la materia prima (astillas de eucalipto) y en los carbones activados se realizó por espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR). El equipo instrumental utilizado fue un Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1600T. Para cada ensayo se prepararon pastillas de carbón activado mezclado con KBr, las muestras fueron analizadas en un rango espectral de 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>. La determinación de los grupos ácidos se basa en el hecho de que una base fuerte, como el NaOH, neutraliza los centros ácidos presentes en la superficie del carbón activado.

La determinación de estos grupos ácidos superficiales se llevó a cabo siguiendo el método Boehm, descrito por Aygün *et al*<sup>10</sup>. Se mezcló 0,25g de carbón activado con 50 mL NaOH 0,05 M (estandarizado con biftalato ácido de potasio, KHP); esta mezcla se agitó por 24 horas a una velocidad de 100 rpm; después se extrajo 20 mL de la solución remanente y se tituló con 0,05M de HCl (estandarizado con la solución 0,05M de KOH), usando como indicador azul de bromocresol. El punto final fue determinado por el viraje de un color azul a verde en la solución. Los resultados fueron expresados en mmolH<sup>+</sup>/g carbón activado.

### Proceso de adsorción de Cr(VI)

El estudio inicial del proceso se realizó con la determinación de la cinética de adsorción para establecer el tiempo de contacto necesario para lograr las condiciones de equilibrio. Se utilizó una relación de masa de carbón/volumen de solución de 50mg/50mL. Durante el proceso de adsorción a diferentes intervalos de tiempo, se separaron pequeñas alícuotas de 1 mL a las cuales, después, se determinó el contenido de Cr(VI) por espectroscopía UV, usando 1,5 mL de difenil carbazida como agente complejante a una longitud de onda de 540 nm<sup>11</sup>. Las curvas cinéticas se obtuvieron graficando la capacidad de adsorción a tiempo t (q<sub>t</sub>) versus tiempo.

La determinación de las isotermas de adsorción de las muestras de carbón activado se llevó a cabo en un sistema batch a la temperatura de 18°C y pH =5, ambos parámetros constantes, estas condiciones fueron determinadas mediante ensayos previos. Luego, en frascos erlemeyer de 250mL, se colocaron 50 mL de soluciones estándar de Cr(VI) preparadas a partir

de la sal dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) a distintas concentraciones iniciales (5, 10, 20, 50, 100 y 200 mg/L de Cr(VI)) y se pusieron en contacto con 50 mg del carbón activado a evaluar, con agitación constante por un espacio de 3 horas (tiempo establecido previamente para lograr las condiciones de equilibrio). Al cabo de este tiempo, la solución fue filtrada y se analizó la concentración remanente del Cr(VI) en la solución en equilibrio. Para determinar la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) de los carbones activados se utilizó la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{M} \quad (3)$$

Donde:

$q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $mg_{Cr(VI)}/g_{CA}$ ).  $C_o$  es la concentración inicial (mg/L).  $V$  es el volumen de la solución de Cr(VI).  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L) luego de la adsorción y  $M$  es la masa del adsorbente (g).

Para el estudio de la influencia del pH se varió este parámetro desde 1 hasta 7 (utilizando soluciones de  $HNO_3$  y  $NaOH$  según sea el caso), manteniendo constantes la temperatura y concentración inicial de la solución de Cr(VI).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de la materia prima:

Para esta caracterización se utilizó el análisis próximo, el cual es una técnica que sirve para determinar el contenido porcentual de material volátil, carbono fijo y cenizas. En la tabla 1, se muestran los resultados obtenidos del análisis próximo de las astillas de eucalipto.

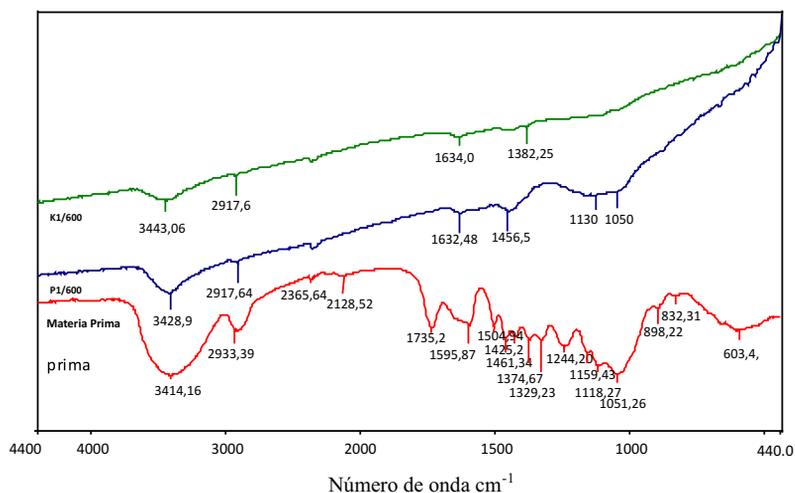
La determinación de cenizas es importante, debido a que la cantidad y naturaleza de estas afectan el desempeño del material como adsorbente. El resultado del análisis próximo muestra que la materia prima elegida es rica en carbón fijo, y tiene un bajo contenido de cenizas lo que la hace adecuada como material precursor para la preparación de carbones activados.

**Tabla 1.** Caracterización de las astillas de eucalipto.

	% peso
Humedad	9,11
Volátiles	9,56
Cenizas	16,55
Carbón fijo	64,78

**Caracterización de los carbones activados: Espectroscopía Infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR):** Los grupos funcionales ácidos y básicos presentes en la superficie de los carbones activados desempeñan un rol importante en la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Ellos le confieren al carbón propiedades hidrofílicas porque incrementan la interacción específica ion - dipolo y dipolo - dipolo<sup>12</sup>. En la figura 1 se muestra los espectros FTIR del precursor (astillas de eucalipto) y de los carbones activados preparados P1/600 y K1/600. El espectro del precursor presenta una banda ancha a  $3414,16\text{ cm}^{-1}$  que es atribuida a grupos hidroxílicos (O-H), así como dos picos intensos en  $2933,39$  y  $1244,20\text{ cm}^{-1}$  debido a la

vibración de tensión y flexión en el plano, respectivamente, atribuidos a la presencia de  $-\text{CH}_2-$  y C-O en ésteres ( $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), estos grupos son característicos en la celulosa<sup>13</sup>. Además, las bandas, debido a la flexión en el plano en 1461,34 y flexión simétrica en 1374  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de C-H y  $\text{CH}_3$ , respectivamente. También se localizaron las siguientes bandas atribuidas a las vibraciones de tensión: 1595,87; 1504,94 y 1425,21  $\text{cm}^{-1}$  propias de C=C; se observa que la banda a 1504,94 es más fuerte que a 1595,87  $\text{cm}^{-1}$ ; esto es característico en anillos aromáticos<sup>15</sup>.



**Figura 1.** Espectros infrarrojos con transformadas de Fourier de la materia prima y de los carbones activados: P1/600 y K1/600.

Otras señales presentes son: 1735,28  $\text{cm}^{-1}$  en C=O atribuido a la presencia de aldehídos y lactonas; 1051,26  $\text{cm}^{-1}$  debido al grupo C-O en fenoles (C-OH, primarios), 1118,27  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a C-O en fenoles (C-OH secundarios), 1159,43  $\text{cm}^{-1}$  en C-O-C. Por último, tres bandas debido a la vibración de flexión fuera del plano en 898,22 y 832,31  $\text{cm}^{-1}$  debido al enlace C-H en los derivados del benceno y en 603  $\text{cm}^{-1}$  debido al O-H; esta banda normalmente se encuentra a 605  $\text{cm}^{-1}$  pero está desplazada por los enlaces de hidrógeno que están rodeando al grupo O-H. Todas las bandas mencionadas son características en materiales lignocelulósicos<sup>12</sup>.

Comparando los espectros FTIR de los carbones K1/600 y P1/600 con el de la materia prima, se puede apreciar la desaparición de las bandas de absorción pertenecientes a los grupos carboxílicos, carbonilos, éteres y cetónicos, lo que hace claro el efecto de la temperatura en la estructura química del precursor. En el FTIR de los carbones, estos espectros se puede observar las bandas de absorción atribuidas a la presencia de grupos O-H, 3443,06; 3428,97  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras de K1/600 y P1/600, respectivamente, las cuales son más intensas en P1/600. Estos grupos funcionales OH serían los responsables de la carga superficial de los carbones activados en estudio y en donde posiblemente se produce la adsorción de las especies de cromo.

Adicionalmente, el carbón activado P1/600 presenta las bandas características de los compuestos fosforados (fosfatos y polifosfatos) a 1030 y 1050  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; estos compuestos fosforados provendrían del agente activante, lo que le conferiría un carácter más ácido al carbón P1/600 en comparación al K1/600. Estos resultados están en concordancia con la mayor capacidad de adsorción que presenta la muestra P1/600. De acuerdo a los resultados del estudio de FTIR se puede establecer que el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y el KOH inducen a cambios químicos importantes en la estructura del precursor (astillas de eucalipto) durante la descomposición pirolítica. Los estudios realizados por Molina Sabio *et al.*<sup>14</sup> relacionados con la activación química de material lignocelulósico para obtener los carbones activados, mostraron que la descomposición pirolítica a alta temperatura promueve la deshidratación y favorece la conversión de los compuestos alifáticos a aromáticos, obteniéndose carbones activados de carácter principalmente poliaromático donde el grupo funcional principal es el OH, lo que está en concordancia con los resultados aquí mostrados.<sup>1, 3</sup>

#### **Caracterización textural y determinación de grupos ácidos:**

El análisis de las propiedades texturales de los carbones activados se realizó a través de la determinación y análisis de las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  en el sistema sólido-gas y utilizando las ecuaciones BET y DR indicadas anteriormente. A la temperatura de 77K se midió la cantidad de  $\text{N}_2$  gaseoso (adsorbato) retenido por las muestras sólidas de carbón (adsorbentes), desde 0,02 hasta presiones relativas cercanas a 1. Para la determinación de los grupos ácidos se empleó el método Boehm siguiendo el procedimiento explicado anteriormente. En la tabla 2 se encuentra los resultados obtenidos de las muestras P1/600 y K1/600.

El análisis de la tabla indica que la activación química con ácido fosfórico forma un carbón activado con mayor área superficial, con una mayor formación de microporos ( $V_o$ ), a la misma temperatura de activación y razón de impregnación.

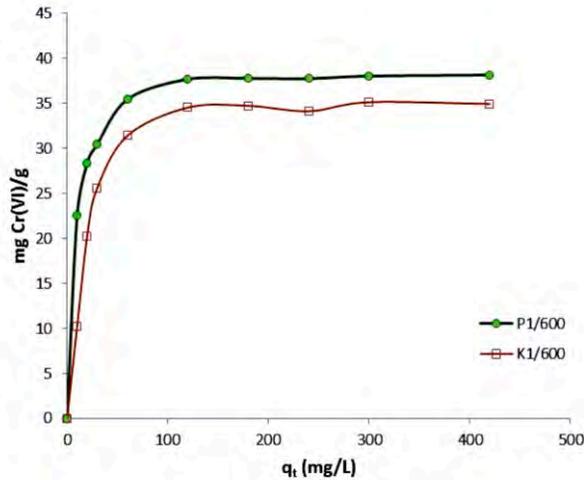
**Tabla 2.** Caracterización textural y contenido de grupos ácidos de los carbones activados K1/600 y P1/600

Carbón activado	Estructura del poro			$V_T$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Grupos ácidos (Boehm) mmol $\text{H}^+/\text{g}$ carbón activado
	Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_o$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_m$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )		
K1/600	519,2	0,20	0,01	0,22	0,87
P1/600	761,1	0,37	0,063	0,41	1,87

Asimismo, se puede observar que el carbón activado P1/600 presenta mayor cantidad de grupos ácidos expresados en  $\text{mmolH}^+/\text{g}$  en comparación con el carbón K1/600. Esta mayor cantidad de centros ácidos puede deberse a la protonación de la superficie del carbón en contacto con el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que puede ceder hasta  $3\text{H}^+$  por cada molécula de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  formando sitios Bronsted (ácidez protónica), donde los  $\text{H}^+$  se unen a un oxígeno de la red formando el OH. Al realizarse la calcinación, por encima de los  $400^\circ\text{C}$ , se produce la deshidroxilación de los sitios Bronsted formando agua y generando centros ácidos Lewis (aceptor de electrones), los cuales tienen una mayor fortaleza ácida. Este resultado concuerda con los espectros infrarrojos mostrados en la figura 1, donde se establece que el P1/600 presenta una superficie más ácida que el carbón activado K1/600. La mayor cantidad de grupos ácidos favorecería la adsorción del Cr(VI)

### Proceso de adsorción de cromo:

**Cinéticas de adsorción:** En la figura 2 se muestra el efecto del tiempo de contacto adsorbato-adsorbente sobre la adsorción de Cr(VI) sobre los carbones activados K1/600 y P1/600, respectivamente.



**Figura 2.** Efecto del tiempo sobre la capacidad de adsorción de Cr(VI) en los carbones activados K1/600 y P1/600

Se observa que el valor de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) aumenta con el incremento del tiempo de contacto; se alcanzó el equilibrio aproximadamente en 120 minutos.

Una vez alcanzado el equilibrio las curvas de ambas figuras se hacen constantes. Un similar comportamiento fue reportado por Karthikeyan *et al.*<sup>11</sup> quienes trabajaron con carbones activados a partir de aserrín de madera para la remoción de Cr(VI) y obtuvieron un tiempo de contacto óptimo de 300 minutos. De acuerdo a los resultados mostrados, se estableció un tiempo de contacto de 3 horas para todos los ensayos de adsorción posteriores.

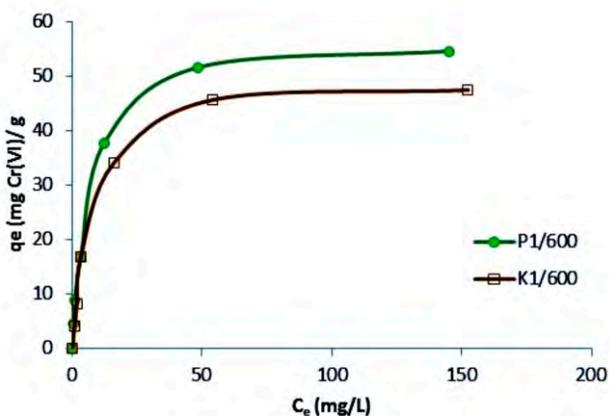
**Influencia de la concentración inicial sobre la capacidad de adsorción de Cr(VI):** La tabla 3 ilustra la dependencia del proceso de remoción de Cr(VI) a diferentes concentraciones iniciales ( $C_0$ ) de Cr(VI) y pH inicial de 5.

**Tabla 3.** Efecto de la concentración inicial sobre la adsorción de Cr(VI)

$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg Cr(VI)/g c.a)	
	K1/600	P1/600
5	4,17	4,62
10	8,24	9,02
20	16,79	16,78
50	34,08	34,28
100	45,73	51,66
200	47,51	54,65

Se observa que la capacidad de remoción ( $q_e$ ) del metal es altamente dependiente de la concentración, conforme la concentración inicial se incrementa  $q_e$  hace lo mismo hasta mantenerse casi constante luego de una concentración inicial de 100 mg/L, lo cual se explicaría por la saturación de los centros de adsorción.

**Isotermas de adsorción (sólido-líquido):** Las isotermas de adsorción describen la manera como interactúa el adsorbato con la superficie del material adsorbente, en este caso el carbón activado; las isotermas fueron obtenidas graficando la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) expresado en mg de Cr(VI)/g, versus la concentración del Cr(VI) en equilibrio ( $C_e$ ) (figura 3).



**Figura 3.** Isoterma de adsorción de Cr(VI) sobre el carbón activado (a)P1/600 y (b) K1/600, pH=5, relación masa de carbón/volumen = 50 mg/50mL.

En la figura 3 se aprecia que ambas isotermas tienen un comportamiento similar del tipo L de acuerdo con la clasificación de Giles<sup>15</sup>, dado que la curvatura inicial de la isoterma se va separando a medida que se incrementa el valor de  $C_e$ , lo que estaría indicando que las moléculas de adsorbato (Cr(VI)) tienen más dificultad para encontrar un sitio activo de adsorción. La capacidad de adsorción se incrementa hasta casi alcanzar una condición estable de 47,5 y 54,55 mg Cr(VI)/g en los carbones activados K1/600 y P1/600, respectivamente.

**Correlación de los valores experimentales con los modelos de isotermas:** Los modelos de Langmuir y Freundlich son los más frecuentemente empleados para describir la relación entre la cantidad de adsorbato retenido y su concentración en el equilibrio en los sistemas de adsorción sólido - líquido.

El modelo de Langmuir asume que la adsorción ocurre uniformemente en los sitios activados de la superficie del adsorbente, con la formación de una monocapa donde el calor de adsorción es constante para todos los sitios y que no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. La ecuación lineal del modelo de Langmuir es expresada del siguiente modo:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (4)$$

Donde:

$C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L);  $q_e$  representa la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg Cr(VI)/g);  $Q_0$  es la máxima cantidad de metal que puede ser adsorbido en la monocapa;  $b$  es la constante relacionada a la energía de adsorción (L/mg).

Los valores de  $Q_0$  y  $b$  se hallaron luego de graficar  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  (figura 4). En el modelo de la isoterma de Freundlich se hace uso de una ecuación empírica, considerando que las energías de adsorción son heterogéneas y varían de acuerdo a la superficie cubierta. La forma lineal del modelo de Freundlich es la siguiente

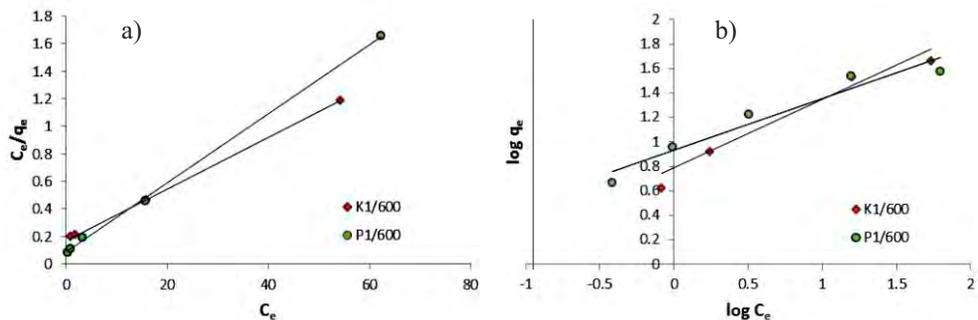
$$\log q_e = \log K_F + (1/n)\log C_e \quad (5)$$

Donde, las constantes  $K_F$  y  $n$  representan los factores que afectan la capacidad e intensidad de la adsorción, respectivamente, y son indicativos de la retención favorable del metal sobre la superficie del adsorbente. Estos valores se hallaron luego de graficar  $\log q_e$  versus  $\log C_e$  (figura 4).

En la tabla 4 se puede observar las constantes de ambos modelos hallados a partir de las ecuaciones linealizadas de las isotermas de la figura 4. Donde el carbón P1/600 presenta el más alto valor de  $Q_0$  en la monocapa (56,82 mg/L) en comparación con su homólogo K1/600

**Tabla 4.** Constantes de los modelos de Langmuir y Freundlich

Carbón activado	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	$Q_0$ (mg/L)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
K1/600	50,25	0,13	0,9993	8,99	2,18	0,888
P1/600	56,82	0,17	0,9994	6,75	2,33	0,9362



**Figura 4.** Correlación de los datos experimentales empleando (a) el modelo de Langmuir, (b) el modelo de Freundlich para los carbones activados K1/600 y P1/600.

Examinando las correlaciones se observa que los valores experimentales se ajustan mucho mejor al modelo de Langmuir, lo que se ve reflejado en los coeficientes de correlación cuyos valores fluctúan entre 0,9976 y 0,9993, lo cual permite establecer que el proceso de adsorción se realiza en centros activos energéticamente homogéneos.

**Correlación de los datos cinéticos:** En el proceso de adsorción los parámetros cinéticos proporcionan importante información para el diseño y modelamiento del proceso, así como predicen el grado de adsorción.

Los datos experimentales obtenidos de  $q_t$  y el tiempo de contacto fueron correlacionados en base a dos modelos diferentes: el modelo de Lagergren, o modelo de seudo primer orden y el modelo de seudo segundo orden, detallados a continuación:

- Ecuación de Lagergren o modelo de seudo primer orden:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

- Ecuación de seudo segundo orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Donde:

$k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $k_2$  ( $\text{g/mg min}$ ) son las constantes de velocidad de seudo primer y segundo orden, respectivamente,  $q_e$  y  $q_t$  son las capacidades de adsorción ( $\text{mg/g}$ ) en el equilibrio y a un tiempo  $t$ , respectivamente.

Las constantes  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) fueron halladas de la pendiente y del intercepto de las respectivas ecuaciones linealizadas, como se aprecia en la tabla 5. Los valores de  $k_2$  se utilizaron para calcular la velocidad inicial ( $h$ ) determinada por:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (8)$$

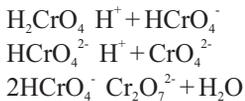
Luego de aplicar los modelos sobre los resultados experimentales de ambos carbones activados se observa que, de acuerdo al factor de correlación  $R^2$ , el modelo de seudo segundo orden es el que mejor predice el comportamiento de estos datos, por lo que éste podría ser aplicable para todo el proceso de adsorción. Esto también permite establecer que el Cr(VI) se quimisorbe sobre la superficie de los carbones activados K1/600 y P1/600. Similar comportamiento fue reportado en los trabajos realizados por Karthikeyan *et al.*<sup>11</sup> y Kobyá<sup>16</sup>.

**Tabla 5.** Constantes de los modelos de pseudo primer y segundo orden

Carbón activado	Seudo primer orden		Seudo segundo orden		
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ g/mg min	$h$ mg/g min	$R^2$
P1/600	0,0156	0,8894	0,0039	5,97	0,9999
K1/600	0,005	0,6915	0,0019	2,53	0,9983

Si se compara la velocidad inicial de adsorción (h) de ambos carbones se aprecia que la muestra P1/600 presenta una mayor velocidad de adsorción de Cr(VI) en comparación con K1/600; esto estaría asociado a la mayor difusión interna del adsorbato que presenta este carbón, lo cual está asociado a la mayor área superficial, volumen de microporos y a la mayor cantidad de grupos ácidos que presenta el carbón activado P1/600 en comparación con K1/600.

**Influencia del pH de la solución sobre la adsorción de Cr(VI):** El pH se puede considerar el parámetro más importante que influye en la capacidad de adsorción de un adsorbato sobre la superficie del carbón activado<sup>5</sup>, ya que influye grandemente en las interacciones electrostáticas superficiales entre el carbón activado y las diferentes especies químicas puestas en contacto<sup>(17,18)</sup>. En este estudio el adsorbato fue el cromo, el cual existe en diferentes estados de oxidación y su estabilidad depende del pH del sistema<sup>(16,18)</sup>. El equilibrio que existe entre las diferentes especies iónicas de cromo es como sigue:



De acuerdo a Karthikeyan *et al.*<sup>11</sup> la especie dominante del Cr(VI) a pH 2,0 es el  $\text{HCrO}_4^-$ ; a medida que el pH se incrementa la concentración de  $\text{HCrO}_4^-$  disminuye y empiezan a aparecer otras especies como  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . La figura 5 muestra la influencia del pH sobre la capacidad de remoción de Cr(VI) a diferentes concentraciones iniciales.

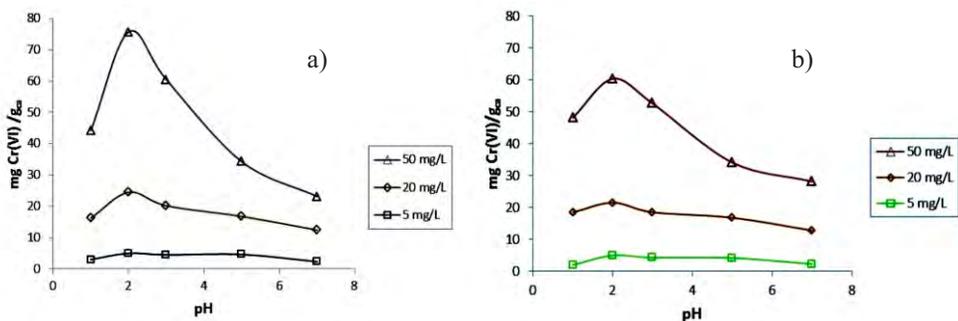


Figura 5. Influencia del pH en la remoción de Cr(VI) sobre los carbones activados (a) P1/600, (b) K1/600

En ambas figuras se puede observar que para una concentración inicial de 50 mg/L, la máxima remoción se alcanza a pH = 2, disminuyendo su valor en forma gradual conforme el pH se incrementa; las otras curvas obtenidas a menores concentraciones iniciales tienen la misma tendencia. La máxima adsorción se alcanza a pH ácido; este comportamiento se debería al incremento de los iones  $\text{H}^+$  superficiales en el carbón, lo que significaría que la superficie de los carbones queden cargados positivamente conllevando a una fuerte atracción electrostática entre las especies de cromo cargadas negativamente y las cargas superficiales positivas del carbón activado. A medida que el pH se incrementa de 5 a 7 el grado de protonación de la

superficie del carbón se reduce gradualmente; además, existiría una competencia por los sitios de adsorción entre los iones OH y las especies de Cr(VI) presentes lo que se ve reflejado en la disminución de la capacidad de adsorción. A pH menores a 2 se observa que la capacidad de adsorción disminuye; esto se debería a que, a este pH, la especie predominante es el  $H_2CrO_4$ <sup>(16,18)</sup>.

El carbón activado P1/600 presentó la mayor capacidad de adsorción con un valor de 75,2 mg/g a pH=2 en comparación con su homóloga K1/600 que alcanzó una capacidad de adsorción de 60,68 mg/g al mismo pH. Un comportamiento similar se observó en el trabajo reportado por Kharthikeyan *et al.*<sup>11</sup> quienes usaron carbones activados con  $H_3PO_4$  preparados a partir de aserrín de madera (*Hevea brasiliensis*), estos investigadores reportaron para sus carbones una capacidad de remoción de 42 mg Cr(VI)/g<sub>ca</sub> a un pH=2.

### CONCLUSIONES

- Se logró obtener carbones activados con buenas capacidades adsorbentes de Cr(VI) a partir de astillas de eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill), mediante activación química con  $H_3PO_4$  y KOH.
- Los resultados de la caracterización indicaron que los carbones activados presentaron micro y mesoporosidad y altas áreas superficiales: 761 m<sup>2</sup>/g para la muestra P1/600 y 519 m<sup>2</sup>/g para la muestra K1/600. Se identificó la presencia de los grupos funcionales hidroxilos y se determinó una mayor cantidad de grupos ácidos superficiales en el carbón activado P1,0/600.
- La variable de mayor influencia sobre la capacidad de adsorción de Cr(VI) fue el pH. Se obtuvo la máxima remoción a un pH=2. Se estableció que el proceso de adsorción se dio por interacción electrostática entre el adsorbato y superficie del carbón activado.
- Los resultados experimentales de las isotermas se correlacionaron mejor con el modelo de Langmuir, el cual representa una adsorción en monocapa, y permite establecer que el proceso de adsorción del Cr(VI) se realiza en centros activos, energéticamente homogéneos.
- El modelo cinético que describió mejor el proceso de adsorción fue el de pseudo segundo orden, lo que indica que se produce una quimisorción del Cr(VI) sobre el carbón activado. El carbón activado que presentó una mayor velocidad de adsorción fue el P1/600.
- Con los carbones preparados se lograron capacidades de adsorción de Cr(VI) bastante altas [75,2 mg/g y 60,68 mg/g para las muestras P1/600 y K1/600, respectivamente]. La mayor capacidad de remoción de Cr(VI) del carbón activado P1/600 estaría asociada a la mayor área superficial y a la presencia de mayores grupos ácidos en su superficie en comparación con la muestra K1/600.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. Nicolás Román Cabello del laboratorio de Biotecnología de la Universidad Nacional del Centro del Perú y a la Sección Química, Departamento de Ciencias de la Pontificia Universidad Católica del Perú, por el apoyo brindado en la realización de este trabajo de investigación. Asimismo, se hace extensivo el agradecimiento a los doctores Javier Herguido, Pilar Pina y Gemma Gómez de la Universidad de Zaragoza-España, por los análisis de área superficial y distribución de poros realizados a las muestras de carbón activado.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Leyva, R.; Flores, J.; Díaz, P. y Berber, M. Adsorción de cromo (VI) en solución acuosa sobre fibra de carbón activado. *Información Tecnológica*. 2008, 19, 27-33.
2. Selvi, K.; Pattabhi, S. y Kadirvelu, K. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Biores. Technol.* 2001, 80, 87-89.
3. Grau, M. "Toxicología ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana". Mexico: McGraw Hill Interamericana; 2003.
4. Mohanthy, K.; Jha, M.; Meikap, B.C.; Biswas, M.N. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Terminalia Arjuna Nut with Zinc Chloride Activation for the Removal of Phenol from Wastewater. *Ind. Eng. Chem.* 2005, 44, 4128-4138.
5. Lavado, C., Sun Kou, M.R.; Bendezú, S. Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con  $H_3PO_4$ . *Rev Soc Quím Perú*. 2010, 76 (2), 165-178.
6. Selomuya C.; Meeyoo, V.; Amal, R. Mechanismes of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal Chem Techn & Biotechn.* 1999, 74, 904-910.
7. Bendezú, S.; Oyague, J.; Romero, A.; García, R.; Muñoz, Y.; Escalona, N. Chromium adsorption from tannery effluents by activated carbons prepared from coconut shells by chemical activation with KOH and  $ZnCl_2$ . *J. Chil. Chem. Soc.* 2005, 50 (4), 677-684.
8. Khezami, L.; Chetouani, B.; Taouk, B.; Capart, R. Production and characterization of activated carbon from wood components in power: cellulose, lignin, xylan. *Powder Technology*. 2005, 157, 48-56.
9. Brunauer, S. P.; Emmett, H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 60(2), 309-319
10. Aygün, A.; Yenisoy-Karakas, B.; Duman, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003, 66, 189-195.
11. Kharthikeyan, T.; Rajgopal, S.; Rose M. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilneas sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous B.* 2005, 124, 192-199.
12. Puziy, A.M.; Poddubnaya, O.I.; Martinez Alonzo, A.; Suarez García, F.; Tascón, J. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon* 2005, 43, 2857-2868.
13. Guo, Y.; Rockstraw, D. Physical and chemical properties of carbon synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by  $H_3PO_4$  activation, *Carbon* 2006, 44, 1464-1475.
14. Molina Sabio, M.; Rodríguez Reinoso, F. Role of chemical activation in the development of porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eg. Aspects*. 2004, 241, 15-25.
15. Giles, H.; D' Silva, A.; Easton I. A general Treatment Classification of Solute Adsorption Isotherm, Part II. Experimental Interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, 47, 776-768.
16. Kobya, M. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology* 2004, 91, 317-321.
17. Kaustubha, M.; Mousam J.; Meikap, B.; Biswas, M. Removal of chromium(VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Science*. 2005, 60, 3049-3059
18. Selomuya, C.; Meeyoo, V.; Amal, R. Mechanismes of of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons various. *J Chem Techn & Biotechn.* 1999, 74, 904-910.