

ADSORCIÓN DE PENTACLOROFENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE CARBONES ACTIVADOS COMERCIALES

Martha M. G. HERNÁNDEZ ORTA, Jovita MENDOZA BARRÓN, Rosa M. GUERRERO CORONADO
y Roberto LEYVA RAMOS

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M. Nava No. 6, San Luis Posotí 78810 SLP, México. Tel. +52(444) 8262441.
Correo electrónico: rlr@uaslp.mx

(Recibido enero 2002, aceptado agosto 2003)

Palabras clave: adsorción, carbón activado, carbón oxidado, pentaclorofenol, plaguicida

RESUMEN

En este trabajo se investigó la adsorción de pentaclorofenol (PCF) en solución acuosa sobre los carbones activados comerciales F-300, MG, F-400, VG, C y CG-700. Los carbones F-300, MG y F-400 son fabricados de carbón bituminoso y los VG, CG-700 y C a partir de madera de pino, de cáscara de coco y de aserrín de madera, respectivamente. Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de PCF se interpretaron usando las isothermas de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke y se encontró que esta última ajustó mejor los datos que las otras dos. La capacidad de adsorción de los carbones disminuyó en el orden siguiente $MG \approx F-300 > F-400 > VG > C > CG-700$. Los tres carbones que poseen las mayores capacidades de adsorción son de origen bituminoso. Los carbones F-300 y MG se oxidaron con ácido nítrico y se notó que la capacidad de adsorción disminuyó 17.7 % para F-300 y 31 % para MG. El PCF se quimisorbe sobre los carbones F-300 y MG.

Key words: adsorption, activated carbon, oxidized carbon, pentachlorophenol, pesticide

ABSTRACT

The adsorption of pentachlorophenol (PCF) from aqueous solution onto the commercial activated carbons F-300, MG, F-400, VG, C and CG-700, was investigated in this work. The F-300, MG and F-400 carbons are manufactured from bituminous coal and the VG, CG-700 and C, from pinewood, coconut shell and wood sawdust, respectively. The experimental adsorption isotherm data for PCF were interpreted using the Langmuir, Freundlich, and Prausnitz-Radke isotherms, and it was found that this last isotherm fitted the data better than the other two. The adsorption capacities of the carbons diminished in the following order: $MG \approx F-300 > F-400 > VG > C > CG-700$. The three carbons that possess the largest adsorption capacities are made from bituminous coal. The F-300 and MG carbons were oxidized with nitric acid and it was observed that their adsorption capacities decreased 17.7 % and 31 %, respectively. PCF is chemisorbed on the F-300 and MG carbons.

INTRODUCCIÓN

La aplicación indiscriminada y sin control de plaguicidas puede causar serios problemas a los ecosistemas y sus componentes; entre estos se incluyen: el deterioro de la flora, de la fauna silvestre, terrestre y acuática y la contaminación de suelos, mantos freáticos, acuíferos profundos, aguas continentales y costeras. Por otro lado, su uso sin control puede ocasionar la generación de plagas resistentes a los plaguicidas y muchos de estos pueden ocasionar serios problemas a la salud humana.

En México el uso más intenso de los plaguicidas es en la agricultura y se estima que alrededor del 65 % del consumo nacional de plaguicidas se aplica para combatir y prevenir plagas y enfermedades en los cultivos de maíz, sorgo, soya, caña de azúcar, arroz, hortalizas y pastos (Alvarado Rodríguez 1996).

El pentaclorofenol (PCF) es el tercer plaguicida más usado en los EUA, precedido solamente por la atrazina y el alaclor. El principal uso del PCF es para controlar a las termitas y se emplea frecuentemente como un éster (laurato de pentaclorofenilo), para proteger la madera de la putrefacción por hongos. El PCF es también empleado como microbicida para la piel, en la fumigación de interiores de vagones de embarques y en la formulación de soluciones de fungicidas e insecticidas (USDHH 1993).

El PCF está presente en el ambiente y se ha detectado en agua superficial y de lluvia, en el agua potable, en los sedimentos, en los organismos acuáticos, y en el suelo y los alimentos (USDHH 1993). El PCF se ha señalado como un contaminante orgánico prioritario por la Agencia de Protección Ambiental de los EUA (USEPA 1991). El PCF puede ser degradado en el ambiente por procesos químicos, microbiológicos y fotoquímicos (Kaufman 1978).

La contaminación de aguas superficiales por PCF se debe a descargas directas y de fuentes no puntuales como agua de retornos agrícolas, excedentes industriales y municipales y lixiviados de basureros y rellenos sanitarios. Los compuestos fenólicos clorados se encuentran presentes en los efluentes acuosos de diversas operaciones industriales, tales como producción de resinas poliméricas, refinación de aceite, hierro y acero, petróleo, pinturas, disolventes, plaguicidas, productos farmacéuticos y en la preservación química de la madera (Jianlong *et al.* 2000).

Los compuestos orgánicos se pueden eliminar del agua por varios procesos, entre los que destaca la adsorción sobre carbón activado y en la literatura (USEPA 1991) se presenta como la mejor tecnología disponible para tratar soluciones acuosas que contienen compuestos aromáticos clorados. Muy pocos trabajos se han reportado sobre la adsorción de PCF en solución

acuosa sobre carbón activado. Mollah y Robinson (1996) investigaron la adsorción y desorción de PCF sobre carbón activado granular, así como el efecto de la temperatura y el pH de la solución en la isoterma de adsorción. Estos autores emplearon varios modelos de isotermas para ajustar los datos experimentales de la isoterma y encontraron que la de Prausnitz-Radke es la que ajustó mejor. Además, reportaron que la masa de PCF adsorbido disminuyó cuando la temperatura se incrementó de 10 a 60 °C. Una extensa revisión bibliográfica sobre la adsorción de PCF en carbón activado (Hernández Orta 2001) reveló que no se ha investigado la dependencia de la capacidad de adsorción según el tipo de carbón y de las características de su superficie.

El objetivo de este trabajo es investigar la adsorción de PCF sobre varios carbones activados comerciales, así como estudiar el efecto del tipo de carbón y sus características en la capacidad de adsorción.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se emplearon seis tipos de carbones activados comerciales: F-300, F-400, C, MG, VG y CG-700. El C es de origen vegetal, fabricado por Carbones Mexicanos, S. A. a partir de desperdicios de madera (aserrín). Los carbones F-300 y F-400 son manufacturados por Calgon Carbon Corp. a partir de carbón bituminoso. Los carbones activados VG, CG-700 y MG son fabricados por la compañía NOBRAC y se preparan a partir de madera de pino, de cáscara de coco y de carbón bituminoso, respectivamente.

Las partículas de carbón tal como se recibieron del fabricante, contienen polvo adherido y su tamaño es muy variable. Por esta razón, el carbón se tamizó y se obtuvieron dos fracciones de tamaño de partículas de las mallas -20 +30 y -30 +50. Los diámetros promedio de las partículas correspondientes a estas fracciones fueron 0.694 y 0.418 mm, respectivamente. Enseguida, el carbón se lavó varias veces con agua desionizada para eliminar el polvo adherido y posteriormente, se secó durante 24 horas en una estufa a 110 °C. Finalmente, el carbón se guardó en recipientes sellados y secos.

El área superficial interna, el diámetro promedio de los poros y el volumen promedio de los poros de los carbones se determinaron por medio de un equipo de fisisorción, marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, que se basa en el método de adsorción de gas nitrógeno a temperatura cercana al punto de ebullición del nitrógeno líquido (77 °K). La densidad de la fase sólida de los carbones se determinó por el método del desplazamiento de helio en un picnómetro, marca Micromeritics, modelo Accupyc 1330.

Los carbones activados F-300 y MG se oxidaron por un procedimiento similar al reportado por Kuzin y

Strashko (1966). A un vaso de precipitados de 1L se agregaron 40 g de carbón y, luego, se adicionaron 200 mL de solución de ácido nítrico 50 % v/v. La solución conteniendo al carbón se calentó durante 2 horas en una parrilla eléctrica, procurando que la temperatura no excediera de 50 °C. Esta solución ácida se dejó enfriar y luego se drenó. En seguida, el carbón oxidado se lavó varias veces con agua desionizada hasta que el pH del agua de lavado ya no varió durante el lavado. El carbón se secó a 110 °C en una estufa por 24 horas y se guardó en recipientes de plástico cerrado. La oxidación del carbón se efectuó a dos niveles que se denominaron Ox1 y Ox3. Para el caso del carbón Ox1, la oxidación y el drenado se efectuaron una sola vez, pero para Ox3 estas etapas se realizaron 3 veces y en cada una se usó solución nueva de ácido nítrico.

Los sitios activos de los carbones activados se determinaron empleando el método de titulación ácido-base, propuesto por Boehm (1970). Los sitios ácidos se neutralizaron con una solución patrón de NaOH y los sitios básicos con una solución patrón de HCl.

Las soluciones de PCF se prepararon a partir de una solución patrón de PCF de 4000 mg/L y diluyéndola con agua desionizada. La solución patrón de PCF de 4000 mg/L se preparó agregando 1000 mg de PCF a un matraz volumétrico de 250 mL y aforando con una solución de NaOH 0.1 M.

La concentración de PCF en solución acuosa se determinó por un método espectrofotométrico UV-Visible. La absorbencia se determinó por medio de un espectrofotómetro UV-Visible de doble haz, marca Shimadzu, modelo UV-160 y se midió a una longitud de onda de 250 nm para concentraciones de 1-10 mg/L y a 320 nm para 10-100 mg/L. El espectrofotómetro se calibró a cero usando como blanco la solución que se usó para preparar la solución de PCF. El análisis de PCF en una muestra se realizó midiendo la absorbencia de la muestra y calculando la concentración por medio de una curva de calibración.

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción se obtuvieron en un adsorbedor de lote que constó de un matraz Erlenmeyer de 500 mL. El procedimiento se describe a continuación. En un matraz volumétrico de 500 mL se preparó una solución de PCF de concentración inicial entre 50 y 250 mg/L y se tomó una muestra de 10 ó 20 mL que, posteriormente, se analizó para corroborar la concentración inicial de PCF. La solución restante se transfirió al adsorbedor de lote y, enseguida, se agregó una canastilla de malla de nylon conteniendo una masa de carbón activado entre 0.1 y 1.0 g. Dependiendo de la concentración inicial de PCF, el pH inicial de la solución varió entre 10.7 y 11.8 y disminuyó ligeramente durante la adsorción. El adsorbedor se sumergió parcialmente dentro de un baño de temperatura constante que tenía un recirculador de

agua para controlar la temperatura. Después de un cierto período de tiempo, la solución del adsorbedor se muestreó y se determinó la concentración de PCF por espectrofotometría UV-visible. La solución de PCF y el carbón activado se dejaron en contacto hasta que alcanzaron el equilibrio, generalmente un periodo de 10 a 19 días fue suficiente. Se consideró que se había alcanzado el equilibrio cuando las concentraciones de dos muestras sucesivas ya no variaron entre sí. La masa de PCF adsorbido se calculó mediante un balance de masa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características de los carbones activados

Los valores del área superficial, volumen de poros, diámetro promedio de los poros y densidad de la partícula se muestran en la **tabla I** para los carbones activados sin oxidar y oxidados.

En la **tabla I** se nota que las áreas superficiales de los carbones activados sin oxidar varían entre 380 y 1115 m²/g. El carbón activado CG-700 tiene la menor área superficial 380 m²/g y el carbón VG tiene la mayor, 1115 m²/g. Las propiedades del carbón activado dependen de la materia prima que se utilizó para prepararlo, así como del procedimiento de activación (Cheremisinoff y Cheremisinoff 1993). El intervalo de valores de las áreas superficiales, volúmenes de poros, diámetros promedio de los poros y densidades de los carbones activados descritos en este trabajo son muy similares a los valores reportados en la literatura (Cheremisinoff y Cheremisinoff 1993), a excepción del área superficial y del volumen de poro del carbón CG-700 que son relativamente bajos.

TABLA I. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS CARBONES ACTIVADOS

Tipo de carbón	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro promedio de los poros (nm)	Densidad de la partícula (g/cm ³)
F-300	863	0.49	2.26	1.20
F-300 Ox1	882	0.50	2.27	1.18
F-300 Ox3	923	0.53	2.29	1.14
MG	889	0.45	2.02	1.24
MG Ox1	917	0.57	2.50	1.06
MG Ox3	938	0.59	2.52	1.04
F-400	987	0.59	2.38	1.10
C	768	0.40	2.07	1.09
VG	1115	0.78	2.81	0.75
CG-700	380	0.18	1.90	1.83

En la **tabla II** se reportan las concentraciones de los sitios activos de los carbones F-300, F-400, C, MG, VG, y CG-700 sin oxidar. Como se observa en esta tabla, el carbón CG-700 tiene mayor concentración de sitios básicos que ácidos, lo que indica que se trata de un carbón de tipo básico. Lo opuesto ocurre con los carbones C y VG que son de tipo ácido. Los carbones F-300 y MG tienen concentraciones de sitios ácidos y básicos similares y el carbón F-400 tiene ligeramente menor cantidad de sitios básicos que ácidos. El orden decreciente de la concentración de sitios ácidos es el siguiente: $VG > C > F-400 \approx F-300 > MG > CG-700$ y de la concentración de sitios básicos es $CG-700 > MG > F-300 > F-400 > VG > C$. En este trabajo las concentraciones de los sitios ácidos y básicos de los carbones activados sin oxidar varían de 0.237×10^{-3} a 1.771×10^{-3} meq/m² y de 0.009×10^{-3} a 0.895×10^{-3} meq/m², respectivamente. Las concentraciones de los sitios ácidos y básicos se encuentran dentro del intervalo de valores reportados en la literatura para carbones activados (Bohem 1994).

TABLA II. CONCENTRACIONES DE SITIOS ACTIVOS EN LOS CARBONES ACTIVADOS

Tipo de carbón	Concentración de sitios			
	Ácidos (meq/m ²)x10 ³ (meq/g)		Básicos (meq/m ²)x10 ³ (meq/g)	
F-300	0.371	0.32	0.324	0.28
F-300 Ox1	0.930	0.82	0.147	0.13
F-300 Ox3	1.008	0.93	0.141	0.13
MG	0.360	0.32	0.405	0.36
MG Ox1	1.080	0.99	0.131	0.12
MG Ox3	1.237	1.16	0.096	0.09
F-400	0.375	0.37	0.274	0.27
VG	1.771	1.36	0.078	0.06
C	1.417	1.58	0.009	0.01
CG-700	0.237	0.09	0.895	0.34

Isoterma de adsorción de pentaclorofenol

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción de PCF sobre los carbones activados F-300, MG, F-400, VG, C y CG-700 sin ajuste de pH y a T=25 °C, se interpretaron usando los modelos de las isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke que se representan matemáticamente como:

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (1)$$

$$q = kC^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$q = \frac{aC}{1 + bC^{\beta}} \quad (3)$$

Las constantes de estas isothermas se evaluaron por el método de mínimos cuadrados que empleó el método de optimización de Rosenbrock y quasi-Newton. Se consideró que la isoterma que mejor ajustó los datos es aquella que presenta el menor porcentaje de desviación promedio absoluto. Este porcentaje se evaluó por medio de la ecuación siguiente:

$$\% \text{ Desv.} = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{q_{\text{cal}} - q_{\text{exp}}}{q_{\text{exp}}} \right| \times 100\% \quad (4)$$

donde N = número de datos experimentales.

Los porcentajes de desviación variaron de 4.09 a 11.2 % para la isoterma de Langmuir, de 3.38 a 12.1 % para la isoterma de Freundlich y de 1.02 a 9.8 % para la isoterma de Prausnitz-Radke. Comparando los valores de los porcentajes de desviación promedio, se notó que la isoterma de Prausnitz-Radke ajustó mucho mejor los datos experimentales que la de Langmuir y ligeramente mejor que la de Freundlich. Los valores de las constantes y los porcentajes de desviación promedio absoluto de la isoterma Prausnitz-Radke se muestran en la **tabla III**.

Con base a esto se decidió seleccionar a la isoterma de Prausnitz-Radke para interpretar las isothermas de adsorción de PCF sobre carbón activado. Mollah y Robinson (1996) también reportaron que la isoterma de Prausnitz-Radke ajustó mejor los datos experimentales de adsorción de PCF sobre un carbón bituminoso granular. La isoterma de Prausnitz-Radke interpretó mejor los datos debido a que las isothermas de Langmuir y Freundlich son casos especiales de la isoterma de Prausnitz-Radke (Radke y Prausnitz 1972).

TABLA III. CONSTANTES DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN PRAUSNITZ-RADKE Y VALORES DE Q₁₀₀

Tipo de carbón	Masa adsorbida de PCF		Prausnitz-Radke		
	Q ₁₀₀ (mg/g)	ax10 ⁻³ (L/g)	bx10 ⁻² (mg ^{-β} L ^β)	β	% Desv.
F-300	224	0.4645	0.0371	0.87	1.02
F-300 Ox1	163	0.0881	0.0116	0.83	3.27
F-300 Ox3	153	656.24	123.44	0.88	1.64
MG	227	0.1598	0.0122	0.88	5.77
MG Ox1	144	0.1477	0.0280	0.78	3.81
MG Ox3	129	0.0458	0.0091	0.79	1.91
F-400	155	0.1787	0.0125	0.98	4.04
C	51.8	397.42	153.00	0.85	5.46
VG	68.5	0.4887	0.3572	0.65	3.38
CG-700	24.0	57.977	36.640	0.91	9.80

En la **figura 1** se muestran los datos experimentales de las isothermas de adsorción y las líneas representan las isothermas de Prausnitz-Radke que se graficaron usando los valores de las constantes reportados en la **tabla III**.

Los datos de las isothermas que se exhiben en la **figura 1** no muestran el comportamiento de la isoterma de Langmuir porque la masa de PCF adsorbido no se hace asintótica a concentraciones altas sino que se continúa incrementando levemente con el aumento de la concentración. Por esta razón, la isoterma de Langmuir no interpretó adecuadamente los datos experimentales.

El comportamiento anterior se puede explicar linealizando la isoterma de Langmuir en la forma siguiente:

$$\frac{q}{C} = -Kq + q_m K \tag{5}$$

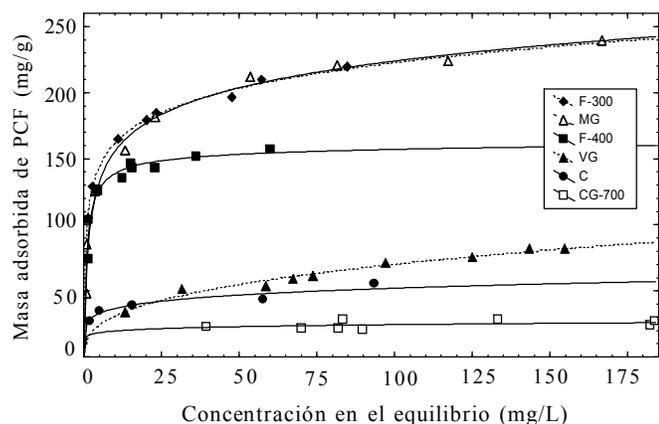


Fig. 1. Isothermas de adsorción de pentafluorofenol sobre los carbones F-300, MG, F-400, VG, y CG-700. T=25 °C y sin ajuste de pH. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke

Los datos experimentales de la isoterma se expresan como q/C vs. q , a esta forma de representar los datos se le conoce como gráfica de Scatchard (Guiochon *et al.* 1994); en la **figura 2** se muestra la gráfica de Scatchard para la adsorción de PCF sobre el carbón F-300 a T=25 °C.

Los datos experimentales en la gráfica de Scatchard no tienen un comportamiento lineal sino más bien curvilíneo y por ello se considera que la isoterma de Langmuir no representa satisfactoriamente los datos experimentales.

Efecto del tipo de carbón sobre la adsorción de pentafluorofenol

En esta sección se comparan las capacidades de adsorción de los carbones F-300, MG, F-400, VG, C y CG-700 para remover PCF de solución acuosa a T = 25 °C y sin ajuste del pH de la solución, las isothermas de

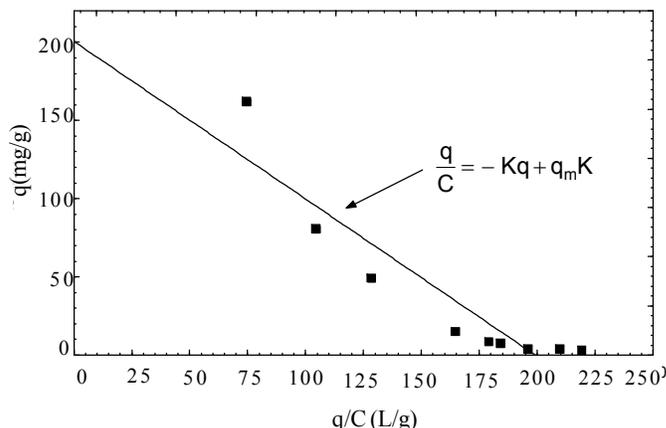


Fig. 2. Linealización de la isoterma de adsorción de pentafluorofenol sobre carbón F-300. T=25 °C y sin ajuste de pH (Gráfica de Scatchard)

adsorción del PCF sobre estos carbones se exhiben en la **figura 1**. Observando estas isothermas se nota que el PCF se adsorbe considerablemente sobre los carbones F-300, MG y F-400 y levemente sobre los carbones VG, C y CG-700. Los primeros son fabricados a partir de carbón bituminoso y los segundos de madera y de cáscara de coco. Esto revela que la capacidad de adsorción del carbón activado depende significativamente de la materia prima que se usó para prepararlo.

En todo el intervalo de concentraciones de PCF en el equilibrio, las isothermas de adsorción de PCF sobre los carbones MG y F-300 fueron muy similares, lo que significa que poseen casi la misma capacidad de adsorción para el PCF. A concentraciones de PCF en el equilibrio, menores de 5 mg/L, las capacidades de adsorción de los carbones MG, F-300 y F-400 son muy similares. En general, el carbón activado fabricado a partir de carbón bituminoso adsorbe mucho más PCF de solución acuosa que los carbones fabricados de madera y de cáscara de coco.

La comparación de las capacidades se realizó calculando la masa adsorbida de PCF sobre cada tipo de carbón para una concentración en equilibrio de PCF de 100 mg/L, se seleccionó esta concentración porque es intermedia entre las concentraciones máxima y mínima de PCF en equilibrio reportadas en este trabajo. A esta masa adsorbida se le denominó Q_{100} y sus valores están reportados en la **tabla III**. Al estimar la relación o cociente entre el Q_{100} del carbón MG y el Q_{100} de los demás carbones, la capacidad de adsorción del carbón MG es aproximadamente 1.01 veces mayor que la del carbón activado F-300, 1.46 veces mayor que la del F-400, 3.31 veces mayor que la del VG, 4.37 veces mayor que la del C y 9.47 veces mayor que la del CG-700. Con base en lo anterior, el orden decreciente de la capacidad de los carbones activados es $MG \approx F-300 > F-400 > VG > C >$

CG-700. Como se observa en la **figura 1** este orden es dependiente de la concentración en el equilibrio de PCF.

Excepto para el carbón CG-700, la capacidad de adsorción decrece en el mismo orden en que desciende la concentración de sitios básicos (Ver **Tabla II**). Esto indica que la capacidad de adsorción debe estar relacionada con la concentración de los sitios básicos.

Los valores de las áreas superficiales de los carbones activados se reportan en la **tabla I** y decrecen en el orden siguiente: VG > F-400 > MG > F-300 > C > CG-700, pero las capacidades de adsorción no decrecen en el mismo orden. En otras palabras, el carbón VG que posee la mayor área superficial no tiene la mayor capacidad de adsorción. Esto se puede explicar considerando que la adsorción de PCF es específica y por eso no depende exclusivamente del área superficial.

Con base en el resultado anterior, se consideró que la materia prima del carbón activado afecta considerablemente la capacidad de adsorción de PCF y que el carbón activado de origen bituminoso adsorbe mucho más que los de madera y de cáscara de coco.

Oxidación de los carbones F-300 y MG

Con el propósito de investigar cómo afectan las características de la superficie del carbón a su capacidad de adsorción, los carbones activados F-300 y MG se modificaron por medio de oxidación con ácido nítrico. Se seleccionaron estos dos carbones porque son los que presentaron la mayor capacidad de adsorción de PCF. La oxidación de los carbones se realizó a dos niveles que se denominaron Ox1 y Ox3, dependiendo de la duración de la oxidación.

En la **tabla I** se reportan las propiedades físicas de los carbones oxidados. Los resultados revelan que la oxidación causa un aumento leve en el área superficial de los dos carbones y que se incrementa ligeramente con el nivel de oxidación; en otras palabras, el área superficial del carbón Ox3 es levemente mayor que la del Ox1. El volumen de los poros también aumenta ligeramente con la oxidación; esta tendencia se debe a que el área superficial depende del volumen del poro y viceversa. El aumento del área superficial con la oxidación se puede atribuir a que parte de la estructura sólida del carbón se consumió durante la oxidación por la acción del ácido nítrico ocasionando la formación de más poros que incrementaron el área superficial y el volumen de los poros. Otra posible explicación es que parte de la pared de los poros que ya existían, se consumió durante la oxidación provocando el aumento en el volumen de poros (Pittman *et al.* 1997), esto se corrobora con la disminución de la densidad de la partícula al aumentar el grado de oxidación.

Las concentraciones de los sitios activos de los carbones oxidados aparecen en la **tabla II**. La oxidación de los carbones F-300 y MG aumentó la concentración

de sus sitios ácidos y disminuyó la de los sitios básicos, esta tendencia se mantuvo con el aumento del nivel de oxidación. Bernal Jácome (1999) oxidó los carbones C y F-400 con ácido nítrico y reportó la misma tendencia. Las concentraciones de los sitios ácidos aumentaron 2.6 a 2.9 veces para el carbón F-300 y alrededor de 3 a 3.6 veces para el MG. Por otro lado, las concentraciones de los sitios básicos disminuyeron alrededor de 2.2 veces para el F-300 y de 3 a 4 veces para el MG. La explicación de esta tendencia se basa en que la oxidación de los carbones con ácido nítrico induce la formación de grupos funcionales conteniendo oxígeno sobre la superficie del carbón oxidado. Estos grupos son ácidos y su presencia afecta de manera decisiva a la capacidad de adsorción del carbón activado (Slawomir 1987).

En este trabajo, las concentraciones de sitios ácidos y básicos de los carbones oxidados variaron de 0.82 a 1.16 meq/g y de 0.09 a 0.13 meq/g, respectivamente, valores que están dentro del intervalo de los reportados en la literatura para carbones oxidados con ácido nítrico (Banosz *et al.* 1992).

Efecto de la oxidación del carbón en la isoterma de adsorción

Las isotermas de adsorción del PCF sobre los carbones F-300 y MG sin oxidar, Ox1 y Ox3 se exhiben en las **figuras 3 y 4**, respectivamente. En estas figuras se observa que la capacidad de adsorción de ambos carbones disminuye con la oxidación y también con el nivel de oxidación.

Comparando las masas adsorbidas de PCF para concentraciones en equilibrio de 100 mg/L, Q_{100} (ver **Tabla III**), de los carbones sin oxidar con las de los carbones oxidados Ox1, la Q_{100} se redujo 26.3 % para el carbón F-300 y 36.6 % para el MG. La Q_{100} disminuyó muy levemente cuando los carbones Ox1 se oxidaron todavía más. Por ejemplo, la Q_{100} del carbón MG Ox1 decreció 6.1 % cuando se convirtió a MG Ox3.

Como se mencionó anteriormente, la oxidación del carbón incrementó la concentración de los sitios ácidos pero disminuyó la de los básicos. Basándose en esto, la disminución en la capacidad de adsorción por la oxidación se puede explicar suponiendo que el PCF se adsorbe principalmente en los sitios básicos. En la sección anterior se afirmó que la capacidad de adsorción del PCF por el carbón activado es función de la concentración de sitios básicos y esto corrobora esta suposición.

Mecanismo de adsorción del PCF sobre carbón activado

El mecanismo de adsorción se puede elucidar conociendo las interacciones de la molécula del PCF con los complejos superficiales del carbón (sitios de adsorción). El PCF se puede encontrar en solución acuosa en forma disociada formando el anión pentaclorofenolato o bien

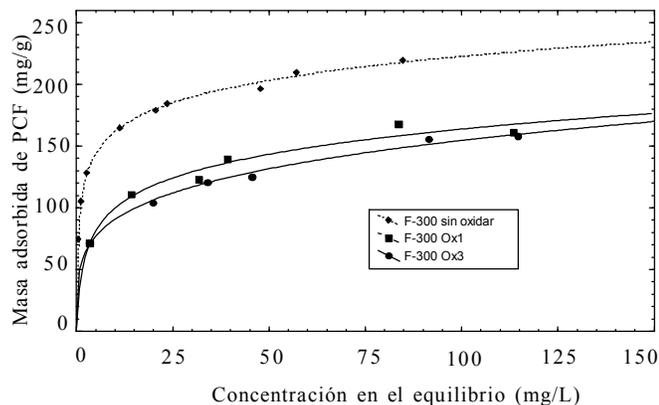


Fig. 3. Isothermas de adsorción de pentaclorofenol sobre el carbón F-300 sin oxidar, Ox1 y Ox3. T=25 °C y sin ajuste de pH. Las líneas representan la isoterma de adsorción de Prausnitz-Radke.

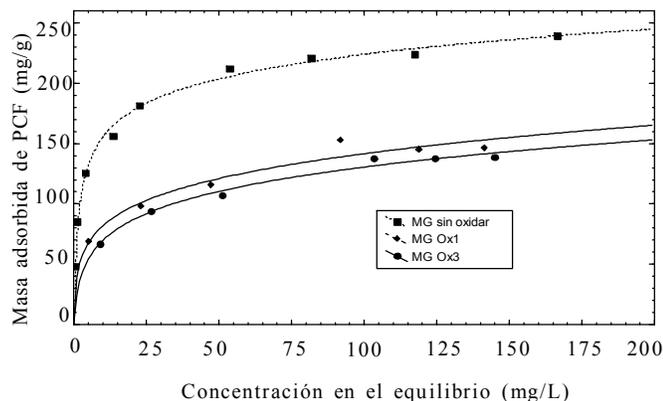


Fig. 4. Isothermas de adsorción de pentaclorofenol sobre el carbón MG sin oxidar, MG Ox1 y MG Ox3. T=25 °C y sin ajuste de pH. Las líneas representan la isoterma de adsorción de Prausnitz-Radke.

sin disociar. Con base en el diagrama de especiación preparado por Hernández Orta (2001), la especie predominante es el anión pentaclorofenolato cuando el pH de la solución es mayor de 7.

Al contactar carbón activado con una solución acuosa, se genera una carga en la superficie del carbón ocasionada por las interacciones de los iones presentes en la solución y en la superficie. La carga de la superficie de los carbones F-300 y MG se evaluó en un estudio anterior (Hernández Orta 2001) y se obtuvieron los valores del punto de carga (PCC) de estos carbones que son 6.9 y 6.2, respectivamente. El PCC es el valor del pH al cual la carga de la superficie es neutra, la carga es positiva para pH menores al PCC y es negativa para pH mayores.

Hernández Orta (2001) realizó experimentos de desorción del PCF adsorbido sobre carbón activado para estudiar la reversibilidad de la adsorción de PCF sobre los carbones F-300 y MG y reportó que la adsorción de PCF sobre estos dos carbones es irreversible.

En virtud de que todos los experimentos de adsorción se efectuaron a pH mayores de 10, el PCF se encontraba en la solución acuosa como anión pentaclorofenolato y la superficie del carbón estaba cargada negativamente; esto implica que los aniones pentaclorofenolato son repelidos por la superficie del carbón pero aun así se adsorbieron venciendo las fuerzas de repulsión. Con base en todo lo anterior se puede considerar que la adsorción de PCF no es electrostática sino más bien química, esto se fundamenta en que es específica ya que ocurre principalmente en los sitios básicos y además es irreversible.

CONCLUSIONES

Comparando las isothermas de adsorción del PCF sobre los carbones activados comerciales, se encontró que el PCF se adsorbió considerablemente sobre los carbones de origen bituminoso F-300, MG y F-400 y levemente sobre los carbones VG, C y CG-700 fabricados a partir de madera y de cáscara de coco. Esto demostró que la capacidad de adsorción del carbón activado depende significativamente de la materia prima que se usó para prepararlo.

El orden decreciente de la concentración de sitios ácidos es el siguiente: VG > C > F-400 ≈ F-300 > MG > CG-700 y de la concentración de sitios básicos es: CG-700 > MG > F-300 > F-400 > VG > C. La oxidación de los carbones F-300 y MG con HNO₃ aumentó la concentración de los sitios ácidos y disminuyó la de los sitios básicos. La explicación de este comportamiento se basa en que la oxidación del carbón induce la formación de grupos funcionales conteniendo oxígeno sobre la superficie del carbón oxidado, estos grupos son ácidos.

Comparando las masas de PCF adsorbido sobre los carbones F-300 y MG sin oxidar para una concentración en equilibrio de PCF de 100 mg/L, Q₁₀₀, con las de los carbones oxidados Ox1, se observó que la oxidación redujo 26.3 % y 36.6 % la Q₁₀₀ del F-300 y del MG, respectivamente. La disminución en la capacidad de adsorción por la oxidación se debió a que el PCF se adsorbe principalmente sobre los sitios básicos.

Se concluye que el PCF se adsorbe químicamente sobre la superficie de los carbones F-300 y MG. Además, el PCF presente en solución acuosa se puede remover eficientemente por medio de adsorción sobre carbón activado de origen bituminoso.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio se realizó gracias al apoyo otorgado por SIHGO-CONACyT, México, a través del convenio No. 2000-0206022.

REFERENCIAS

- Alvarado Rodríguez F. L. (1996). El uso de plaguicidas en la industria azucarera. Caso San Luis Potosí. Coordinación de Ecología y Gestión Ambiental. Gobierno del Estado de San Luis Potosí, México.
- Bandosz J. T., Jagiello J. y Schwarz A. J. (1992). Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons. *Anal. Chem.* 64, 891-895.
- Bernal Jácome L. A. (1999). Adsorción y difusión intraparticular de zinc(II) en solución acuosa sobre carbón activado. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias Químicas, UASLP, S.L.P., México.
- Boehm H. P. (1970). Chemical identification of surface groups. En: *Advances in catalysis*. (D. Eley, H. Pines y P. B. Weisz, Eds.), Academic Press, Nueva York, pp. 179-273.
- Boehm H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32, 759-769.
- Cheremisinoff P. N. y Cheremisinoff N. P. (1993). *Carbon adsorption for pollution control*. Prentice Hall, Nueva Jersey, pp. 20-24.
- Guiochon G., Shirazi G. S. y Katti M. A. (1994). *Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography*. Academic Press, Nueva York, pp. 68-71.
- Hernández Orta M. M. G. (2001). Remoción de pentaclorofenol presente en agua por medio de adsorción sobre carbón activado, Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería, UASLP, S.L.P., México.
- Jianlong W., Yi Q., Horan N. y Stentiford E. (2000). Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Biores. Technol.* 75, 157-161.
- Kaufman D. D. (1978). Degradation of pentachlorophenol in soil, and by soil microorganisms. En: *Pentachlorophenol: chemistry, pharmacology, and environmental toxicology*. (K. R. Rao, Ed.). Plenum Press, Nueva York, NY, pp. 27-39.
- Kuzin I. A. y Strashko B. K. (1996). Preparation of oxidized carbon and investigation of its ion exchange properties, *J. Appl. Chem. USSR* 39, 566-569.
- Mollah A. H. y Robinson C. W. (1996). Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon – 1. Isotherms. *Water Res.* 30, 2901-2906.
- Pittman C. U., He G. R., Wu B. y Gardner S. D. (1997). Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine. *Carbon* 35, 317-331.
- Radke C. J. y Prausnitz J. M. (1972). Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on GAC. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 11, 445-451.
- Slawomir N. (1987). Evaluation of the pH-metric method for the determination of acidic groups on the surface of oxidized carbons. *Carbon* 25, 441-443.
- USDHHS (1993). *Toxicological profile for pentachlorophenol*. U.S. Department of Health & Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia.
- USEPA (1991). Granular activated carbon treatment. EPA/540/2-91/024, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.