

RETENCIÓN DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE CARBÓN ACTIVADO Y ZEOLITA X

Simón RUBIO-GRANADOS, Francisco GRANADOS-CORREA y Jaime JIMÉNEZ-BECERRIL

Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apartado Postal 18-1027, México 11801 D.F.

(Recibido febrero 1997, aceptado junio 1999)

Palabras clave: adsorción, fenol, carbón activado, zeolita X

RESUMEN

Se estudió la retención de fenol en soluciones acuosas mediante adsorción sobre carbón activado y zeolita X como un proceso de descontaminación de aguas. Se investigó la influencia de los procesos químico y químico-térmico del carbón activado y de la zeolita X en la adsorción de fenol. No afectaron al carbón activado los tratamientos químicos y químico-térmicos, sin embargo, la zeolita X con tratamiento térmico disminuyó su capacidad de adsorción, mientras que el tratamiento químico con soluciones de NH_4OH 1N y NaCl 1N, mejoró su capacidad de adsorción.

ABSTRACT

Phenol elimination from aqueous solutions using phenol adsorption onto activated carbon and zeolite X was studied. This process could be used in waste water decontamination. Therefore, the influence of chemical and chemical-thermal processes in the adsorption of phenol onto activated carbon and zeolite X was investigated. When activated carbon was used, no effect of chemical or chemical-thermal processes was noted. The chemical-thermal process on zeolite X decreased the phenol retention and the chemical process with 1N NH_4OH and 1N NaCl solutions increased its retention.

INTRODUCCIÓN

El fenol está considerado como un agente contaminante de importancia primordial ya que se presenta en el suelo y en el agua, como resultado de la degradación de plaguicidas u otros compuestos que han sido aplicados intencionalmente al suelo o debido a emisiones relacionadas con procesos de manufactura, producción de energía o tratamiento de aguas.

Actualmente existe un creciente interés mundial por encontrar métodos eficientes y económicos para el tratamiento de los contaminantes del agua, en los cuales, el objetivo principal es reducir los niveles de concentración

de sustancias tóxicas. Un aspecto importante es tratar de retener los contaminantes en materiales con capacidad alta de adsorción.

El carbón activado y las zeolitas son reconocidos tecnológicamente en el tratamiento de aguas residuales, debido a que estos materiales presentan grandes áreas superficiales, elevado poder de adsorción y estructuras porosas (Dyer *et al.* 1991, Tsutsumi y Kawai 1995, Darwish *et al.* 1996, Lee *et al.* 1997).

Algunas investigaciones revelan que tanto el carbón activado como los aluminosilicatos han sido empleados para remover contaminantes en solución acuosa. Así, el fenol se ha removido de aguas contaminadas utilizando

carbón activado (Yenkie y Natarajan 1991, Moreno-Castilla *et al.* 1995, Wang y Yang 1997) o bien zeolitas naturales y sintéticas (García *et al.* 1993, Hu y Vansant 1993, Savintseva *et al.* 1994, Tsutsumi y Kawai, 1995).

Por otra parte, si se trata químicamente a los aluminosilicatos con sales cuaternarias de amonio, se observa que mejora su capacidad de adsorción de compuestos orgánicos. Dichas sales reemplazan a los iones sodio, calcio y/o magnesio, intercambiables sobre la superficie cargada negativamente del aluminosilicato, transformando su naturaleza de carácter hidrofílico a organofílico (Evans *et al.* 1989, García *et al.* 1993, Lawrence y McWhinnie 1995). Sin embargo, el tratamiento con otras sales, tales como tetracloruros de silicio (Tsutsumi y Kawai 1995) o cloruros de calcio y zinc (Hu y Vansant 1993), también aumenta la capacidad de adsorción de fenol en los materiales, aún cuando la superficie conserva un carácter hidrofílico. Algunos materiales de aluminosilicatos con superficie hidrofílica han sido probados con éxito en la purificación de agua (Savintseva *et al.* 1994).

En este trabajo se evalúa la influencia de tratamientos químicos y térmicos en la zeolita X y en el carbón activado sobre su capacidad de retención de fenol, para ser utilizados en la descontaminación de aguas residuales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon como materiales adsorbentes carbón activado (Merck) y zeolita X sintética en forma sódica (Sigma), molida y tamizada. Los diámetros de partículas de ambos fueron de 100 a 150 μm . El fenol utilizado para preparar las soluciones fue un reactivo grado analítico. Los materiales adsorbentes fueron lavados con agua desionizada y secados en una estufa a 60°C durante 2 h antes de pesarlos y someterlos a los tratamientos químico y químico-térmico. Se utilizó agua desionizada para la preparación de las soluciones.

Antes de llevar a cabo la adsorción del fenol en solución acuosa, se practicaron dos tratamientos a los materiales:

El primero fue químico, con el objeto de modificar a la zeolita X hacia un carácter hidrofílico y de observar el efecto de este cambio sobre su capacidad de retención de fenol. El tratamiento consistió en poner en contacto muestras de 1 g del material con 100 mL de soluciones de NaCl 1N, Na₂CO₃ 1N, NH₄OH 1N, HCl 1N y H₂SO₄ 1N durante 60 min con agitación constante. Posteriormente se centrifugaron durante 15 min a 2800 revoluciones por minuto, los sólidos se filtraron y se lavaron con agua desionizada y se secaron a 60°C durante 2 h. Este tipo de tratamiento afecta la estructura cristalina de la zeolita (Olguín *et al.* 1996), promoviendo la formación de aluminosilicatos amorfos (Su *et al.* 1996) y en menor

medida, un fenómeno de degradación-disolución, erosionando la superficie de los cristales (Filippidis *et al.* 1996).

El segundo tratamiento fue químico-térmico, donde primero los materiales fueron sometidos a un acondicionamiento químico, para posteriormente colocarlos a diferentes temperaturas y a diversos tiempos de calentamiento. El acondicionamiento químico consistió en que muestras de 5 g de los materiales se pusieron a reflujos durante 30 min con HCl 1N, provocando la degradación-disolución de la superficie en ambos y la pérdida de cristalinidad en la zeolita. Posteriormente por cada g de muestra se adicionaron 20 mL de una solución de NaCl 1N, dejándose en contacto 72 h. Transcurrido éste, las soluciones se separaron en ambas fases por centrifugación. Las fases sólidas se lavaron con agua desionizada hasta la total eliminación de los cloruros presentes y los sólidos se secaron a 60°C durante 2 h. Las muestras así obtenidas se calentaron a temperaturas de 100, 200, 300, 400 y 500°C durante 2, 4 y 6 h.

Para la adsorción de fenol sobre los materiales se pesaron muestras de 100 mg de cada material, obtenidos de los tratamientos anteriormente descritos (tratamientos químico y químico-térmico) y se mezclaron con 10 mL de soluciones acuosas de fenol a diferentes concentraciones : 5, 10, 15, 20 y 25 ppm. Las fases se mantuvieron en contacto durante 24 h, con agitación constante. Una vez que se concluyó el tiempo de la adsorción, se procedió a centrifugar durante 15 min a una velocidad de 2800 revoluciones por minuto.

Se determinó la cantidad de fenol retenido en los materiales con tratamientos químico y químico-térmico en miligramos de fenol por gramo de material. El fenol se determinó en las soluciones mediante espectroscopía UV, antes y después de la adsorción, con un Espectrofotómetro Beckman modelo XZC, a 270 nm de longitud de onda.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las **tablas I y II** se muestran los resultados sobre el efecto del tratamiento químico de la zeolita X y del carbón activado en su capacidad de retención de fenol a diferentes concentraciones. Cuando se emplearon concentraciones de fenol comprendidas entre 5 y 15 ppm, se observó mejor retención del fenol tanto en la zeolita X como en el carbón activado. Mientras que esta capacidad de retención disminuyó cuando se utilizaron concentraciones de 20 y 25 ppm. Este comportamiento puede explicarse por la formación de agregados con concentraciones elevadas de fenol, que redujeron su difusión y por lo tanto, su retención (Xing *et al.* 1994). En el caso específico de la zeolita X, el carácter hidrofílico conferido por los iones sodio y amonio, favoreció la capacidad

TABLA I. CANTIDAD DE FENOL RETENIDO EN ZEOLITA X CON DIFERENTES TRATAMIENTOS QUÍMICOS

Fenol (ppm)	FENOL RETENIDO (mg/g ± DE)					Sin tratamiento
	NaCl 1N	NH ₄ OH 1N	Na ₂ CO ₃ 1N	HCl 1N	H ₂ SO ₄ 1N	
5	66.74 ± 1.88	74.26 ± 2.82	74.26 ± 0.94	30.08 ± 2.82	28.20 ± 1.88	36.66 ± 2.82
10	83.66 ± 4.70	75.20 ± 2.82	70.50 ± 1.88	37.60 ± 2.82	38.54 ± 2.82	38.54 ± 2.82
15	78.02 ± 1.88	76.14 ± 5.64	77.08 ± 1.88	47.94 ± 1.88	47.00 ± 0.94	44.18 ± 3.76
20	27.26 ± 3.76	23.50 ± 1.88	26.32 ± 0.94	18.80 ± 2.82	19.74 ± 1.88	20.68 ± 1.88
25	10.34 ± 2.82	12.22 ± 1.88	13.16 ± 2.82	6.58 ± 0.94	8.46 ± 1.88	10.34 ± 0.94

de retención del fenol, pudiendo ser explicado por el carácter ácido del fenol en solución acuosa, que le permitió interactuar con los iones sodio y amonio, además de la superficie hidroxilada de la zeolita.

Al tratar químico de la zeolita X con HCl 1N y H₂SO₄ 1N, no mejora la capacidad de retención del fenol. Se puede considerar que la zeolita X, tal como era de esperar, fue afectada por la acidez del medio acuoso, y con esto se destruyó su cristalinidad, por lo cual, el proceso de retención del fenol se debió solamente a la adsorción y no a los procesos de intercambio o absorción. Sin embargo, aunque la acidez del medio también provocó cambios en la superficie del material, éstos no fueron significativos en su efecto sobre la capacidad de retención del fenol. Por otra parte, en las muestras de carbón activado tratadas químicamente con reactivos que contienen sodio, no se mejoró la retención del fenol con respecto a la muestra sin tratamiento químico; es más, disminuyó la cantidad retenida. Sin embargo, en la muestra de carbón activado tratado con HCl 1N y utilizando una solución de fenol de concentración baja (5 ppm), la cantidad de fenol retenida fue mayor, posiblemente debido a que el tratamiento con el ácido provocó una modificación de su área superficial.

El proceso de adsorción del fenol en el carbón activado es reversible (Xing *et al.* 1994) y las cantidades de fenol retenidas en el carbón activado en este trabajo fueron similares a las descritas en la literatura (Radeke *et al.* 1993, Xing *et al.* 1994). Así, el tratamiento químico con iones sodio y amonio en la zeolita X, favoreció su

capacidad de retención de fenol, en cantidades similares a las del carbón activado sin tratamiento.

En la **tabla III** aparecen los valores obtenidos de la cantidad de fenol retenido en las muestras de zeolita X y de carbón activado con tratamiento químico-térmico. Cuando ambos materiales, fueron sometidos a tratamientos térmicos, ya sea aumentando la temperatura o incrementando el tiempo de calentamiento, la capacidad de retener al fenol disminuyó.

Asímismo se observó que para la zeolita X con tratamiento químico-térmico a 100 °C, los valores de retención de fenol fueron muy similares a los encontrados con las muestras con sólo tratamiento químico. Esto hizo suponer que, aún cuando con el tratamiento químico-térmico se alteró la cristalinidad de la zeolita, ésta conservó su capacidad intercambiadora de sodio, lo que la hizo hidrofílica y capaz de adsorber fenol. Cuando la muestra se calentó a mayor temperatura o durante más tiempo, su capacidad como adsorbente disminuyó. En cuanto al carbón activado se refiere, no se halló mejoramiento en su capacidad de adsorción.

CONCLUSIONES

El fenol y sus derivados son contaminantes importantes de las aguas residuales. Para su eliminación se pueden utilizar diversos materiales adsorbentes donde son retenidos. Para retener el fenol pueden emplearse zeolita X y carbón activado, ya que ambos poseen una gran área

TABLA II. CANTIDAD DE FENOL RETENIDO EN CARBÓN ACTIVADO CON DIFERENTES TRATAMIENTOS QUÍMICOS

Fenol (ppm)	FENOL RETENIDO (mg/g ± DE)					Sin tratamiento
	NaCl 1N	NH ₄ OH 1N	Na ₂ CO ₃ 1N	HCl 1N	H ₂ SO ₄ 1N	
5	10.34 ± 2.82	15.98 ± 1.88	11.28 ± 0.94	71.44 ± 1.88	66.74 ± 0.94	65.80 ± 2.82
10	37.60 ± 1.88	38.54 ± 2.82	39.48 ± 2.82	66.74 ± 3.76	65.80 ± 1.88	64.86 ± 2.82
15	11.28 ± 1.88	15.04 ± 2.82	14.10 ± 0.94	30.08 ± 1.88	32.90 ± 2.82	37.60 ± 1.88
20	7.52 ± 0.94	5.64 ± 1.88	8.46 ± 1.88	11.28 ± 1.88	9.40 ± 0.94	9.40 ± 2.82
25	8.46 ± 0.94	4.70 ± 0.94	3.76 ± 0.94	7.52 ± 1.88	6.58 ± 0.94	7.52 ± 0.94

TABLA III. CANTIDAD DE FENOL RETENIDO (mg/g \pm DE) EN ZEOLITA X Y EN CARBÓN ACTIVADO CON TRATAMIENTO QUÍMICO-TÉRMICO. CONCENTRACIÓN DE FENOL 20 PPM

Temperatura (°C)	Tiempo (h)							
	0		2		4		6	
	Zeolita X	Carbón activado	Zeolita X	Carbón activado	Zeolita X	Carbón activado	Zeolita X	Carbón activado
100	84.6 \pm 2.82	65.80 \pm 1.88	42.30 \pm 1.98	35.72 \pm 2.82	37.60 \pm 3.76	32.90 \pm 3.76	31.02 \pm 0.94	29.14 \pm 1.88
200	50.76 \pm 2.82	66.74 \pm 2.82	19.74 \pm 2.82	16.92 \pm 1.88	18.80 \pm 0.94	15.98 \pm 0.94	16.92 \pm 1.88	15.04 \pm 1.88
300	19.74 \pm 1.88	24.44 \pm 1.88	9.40 \pm 1.88	7.52 \pm 0.94	8.46 \pm 0.94	6.58 \pm 0.94	6.58 \pm 0.94	5.64 \pm 0.94
400	12.22 \pm 0.94	16.92 \pm 0.94	4.70 \pm 0.94	6.58 \pm 0.94	3.76 \pm 0.94	4.70 \pm 0.94	2.82 \pm 0.94	3.76 \pm 0.94
500	4.70 \pm 0.94	7.52 \pm 0.94	3.76 \pm 0.94	3.76 \pm 0.94	2.82 \pm 0.94	2.82 \pm 0.94	1.88 \pm 0.94	1.88 \pm 0.94

superficial. Para mejorar la zeolita X se requiere tratarla con sales de sodio o de amonio y no con ácidos, ya que esto último provoca que se pierda completamente su capacidad de intercambio y sólo queda la adsorción superficial. Las concentraciones de fenol adecuadas para el tratamiento son ≤ 20 ppm, ya que a estas concentraciones se evita la formación de agregados y la desadsorción del fenol.

Ninguno de los tratamientos mejora las propiedades del carbón activado para la retención de fenol. Las diferencias con respecto al carbón activado sin tratar se pierden dentro del error experimental. Por lo tanto, algunos tratamientos químicos son los que realmente mejoran la capacidad de retención del fenol en la zeolita X.

REFERENCIAS

- Darwish N. A., Halhouli K. A. y Al-Dhoun N. M. (1996). Adsorption of phenol from aqueous systems onto spent oil shale. *Sep. Sci. Technol.* *31*, 705-714.
- Dyer A., Abdel Gawad A. S., Mikhail M., Enamy H. y Afshang M. (1991). The natural zeolite, laumontite, as a potential material for the treatment of aqueous nuclear wastes. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters* *154*, 265-276.
- Evans C. J., Pancosky E. S. y Alther G. (1989). Organic waste treatment with organically modified clays. *Proc. 3rd International Conf. on New Frontiers for Hazardous Waste Management*, Pittsburg, PA, pp. 48-58.
- Filippidis A., Godelitsas A., Charistos D., Misaelides P. y Kassoli-Fournaraki A. (1996). Chemical behavior of natural zeolites in aqueous environments: interactions between low-silica zeolites and 1M NaCl solutions of different initial pH-values. *Applied Clay Sci.* *11*, 199-209.
- García J. E., Gonzalez M. M. y Notario J. S. (1993). Phenol adsorption on natural phillipsite. *Reactive Polymers* *21*, 171-176.
- Hu Z. y Vansant E. F. (1993). Adsorption of phenol and chlorophenols from aqueous solution by modified elutriolites. *Catalysis Today* *17*, 41-52.
- Lawrence M. A. M. y McWhinnie, W. R. (1995). Quaternary ammonium cation-exchanged smectites for the adsorption and separation of phenols. *ICHEME Res. Event 1*, 163-165.
- Lee H. W., Fane A. G. y Kim K. J. (1997). Removal of phenol by adsorption on powered activated carbon in a continuous flow stirred cell membrane system. *Sep. Sci. Technol.* *32*, 1835-1849.
- Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., López-Ramón M. V. y Carrasco-Marín F. (1995). Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. *Carbon* *33*, 845-851.
- Olguín M.T., Solache M., Iturbe J.L., Bosch P. y Bulbulian S. (1996). Sorption of ^{239}Np and ^{235}U fission products by zeolite Y, mexican natural erionite, and bentonite. *Sep. Sci. Technol.* *31*, 2021-2044.
- Radeke K. H., Lohse U., Struve K., Wei B. y Schröder H. (1993). Comparing adsorption of phenol from aqueous solution onto SiO₂, faujasite, activated carbons, and polymeric resins. *Zeolots* *13*, 69-70.
- Savintseva S. A., Sekisova I. M. y Kolosanova V. A. (1994). Phenol adsorption on hydrophilic adsorbents. *Chem. Sustain. Develop.* *2*, 427-430.
- Simard R.G., Hasegawa I., Bandaruk W. y Headington C.E. (1951). Infrared spectrophotometric determination of oil and phenols in water. *Analyt. Chem.* *23*, 1384-1387.
- Su Y., Wang L., Bunker B. C. y Windisch C. F. (1997). Spectroscopic studies of aluminosilicate formation in tank waste simulants. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX Materials Research Society Symposium Proceedings*. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, USA. *465*, pp. 465-472.
- Tsutsumi K. y Kawai T. (1995). Adsorption characteristics of surfactants and phenol on modified zeolites from their aqueous solutions. *Colloid Polymer Sci.* *273*, 787-792.
- Wang R. C. y Yang J. J. (1997). Competitive adsorption of bisolute phenols onto granular activated carbon. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* *28*, 185-195.
- Xing B., McGill W. B. y Dudas M. J. (1994). Sorption of phenol by selected biopolymers: isotherms, energetics, and polarity. *Environ. Sci. Technol.* *28*, 466-473.
- Yenkie M. K. N. y Natarajan G. S. (1991). Adsorption equilibrium studies of some aqueous aromatics pollutants on granular activated carbon samples. *Sep. Sci. Technol.* *26*, 661-647.