

**ADSORCIÓN DE RESORCINOL DESDE SOLUCIÓN ACUOSA
SOBRE CARBÓN ACTIVADO. RELACIÓN ISOTERMAS DE ADSORCIÓN
Y ENTALPÍA DE INMERSIÓN**

**RESORCINOL ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION ON ACTIVATED
CARBON. RELATION ADSORPTION ISOTHERM AND IMMERSION
ENTHALPY**

**ADSORÇÃO DE RESORCINOL DESDE SOLUÇÃO ACUOSA SOBRE CARVÃO
ATIVADO. RELAÇÃO ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E ENTALPÍA
DE IMERSÃO**

Diego A. Blanco¹, Liliana Giraldo¹, Juan C. Moreno²

Recibido: 23/11/07 – Aceptado: 31/07/08

RESUMEN

Se estudia la adsorción de resorcinol sobre carbones activados modificados, obtenidos a partir de un carbón activado granular comercial Carbochem™-PS30, (CAG), por medio de tratamiento químico con HNO₃ 7M, carbón activado oxidado (CAO) y tratamiento térmico bajo flujo de H₂, carbón activado reducido (CAR). Se analiza la influencia del pH de la solución, la reducción y oxidación de la superficie del carbón y se determina la entalpía de inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de resorcinol.

La interacción sólido-solución se caracteriza por el análisis de las isotermas de adsorción a 298 K a los pH de 7, 9 y 11 con

el propósito de evaluar el sistema sobre y por debajo del valor de las pK_a del resorcinol. La capacidad de adsorción de los carbones aumenta al disminuir el pH de la solución. La cantidad retenida aumenta en el carbón reducido al pH de máxima adsorción y disminuye en el carbón oxidado.

Los resultados experimentales de las isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Freundlich y Langmuir, obteniendo valores para el parámetro Q_{máx} del modelo de Langmuir en el CAG de 179, 156 y 44 mgg⁻¹, para valores de pH de 7, 9 y 11, respectivamente. En el caso de los carbones modificados se obtienen valores de 233, 179 y 164 mgg⁻¹, para el CAR, CAG y CAO a pH 7, respectivamente. Como tendencia general la adsorción de

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, D.C., Colombia. dablancom@unal.edu.co, lgiraldogu@unal.edu.co

2 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Bogotá, D.C., Colombia. jumoreno@uniandes.edu.co

resorcinol aumenta en el siguiente orden CAR > CAG > CAO.

Similares conclusiones se obtienen de las entalpías de inmersión, cuyos valores se incrementan con la cantidad de soluto retenido. En el caso del CAG se obtienen entalpías de inmersión entre 25,8 a 40,9 Jg⁻¹ para soluciones acuosas de resorcinol en un rango de 20 a 1500 mgL⁻¹.

Palabras clave: carbón activado, adsorción, resorcinol, reducción, oxidación, calorimetría de inmersión, entalpía de inmersión.

ABSTRACT

The resorcinol adsorption on a modified activated carbon, obtained from an activated commercial carbon CarbochemTM-PS30, CAG, modified by means of chemical treatment with HNO₃ 7M, oxidized activated carbon (CAO) and heat treatment under H₂ flow, reduced activated carbon (CAR), are studied. The influence of solution pH, the reduction and oxidation of the activated surface carbon are analyzed, and the immersion enthalpy of activated carbons in resorcinol aqueous solutions is determined.

The interaction solid-solution is characterized by adsorption isotherms analysis, at 298 K and at pHs of 7, 9 and 11 in order to evaluate the system on and below the value of resorcinol pKa. The adsorption capacity of carbons increases with diminishing solution pH. The amount retained increases in the reduced carbon at maximum adsorption pH and diminishes in the oxidized carbon.

The experimental results of the adsorption isotherms are adjusted to the

Freundlich and Langmuir models, obtaining values for the Q_{max} parameter Langmuir's model in the CAG of 179, 156 and 44 mgg⁻¹, for pH values of 7, 9 and 11 respectively. In the case of modified carbons values of 233, 179 and 164 mgg⁻¹ are obtained for the CAR, CAG and CAO to pH 7 respectively. As general tendency the resorcinol adsorption increases in the following order CAR > CAG > CAO.

Similar conclusions from immersion enthalpies are obtained, their values increase with the amount of solute retained. In the case of the CAG, immersion enthalpies between 25.8 to 40.9 Jg⁻¹ are obtained for resorcinol aqueous solutions in a range from 20 to 1500 mgL⁻¹.

Key words: Activated carbon, adsorption, resorcinol, reduction, oxidation, immersion calorimetry, immersion enthalpy.

RESUMO

Se estuda a adsorção de resorcinol, sobre carvões ativados modificados, obtidos a partir de um carvão ativado comercial CarbochemTM-PS30, carvão ativado granulada (CAG), por meio de tratamento químico com HNO₃ 7M, carvão ativado enferrujado (CAO), e tratamento térmico sob fluxo de H₂, carvão ativado reduzido (CAR); analisa-se a influência do pH da solução, a redução e oxidação da superfície do carvão e se determina a entalpia de imersão dos carvões ativados em soluções acuosas de resorcinol. A interação sólido-solução se caracteriza pela análise das isotermas de adsorção a 298 K aos pHs de 7, 9 e 11 com o propósito de avaliar o sistema sobre e por embaixo do valor das

pKa do resorcinol. A capacidade de adsorção dos carvões aumenta ao diminuir o pH da solução. A quantidade retida aumenta no carvão reduzido ao pH de máxima adsorção e diminui no carvão enferrujado.

Os resultados experimentais das isotermas de adsorção se ajustaram aos modelos de Freundlich e Langmuir, obtendo valores para o parâmetro $Q_{\text{máx}}$ do modelo de Langmuir no CAG de 179, 156 e 44 mgg^{-1} , para valores de pH de 7, 9 e 11 respectivamente. No caso dos carvões modificados se obtêm valores de 233, 179 e 164 mgg^{-1} , para o CAR, CAG e CAO a pH 7 respectivamente. Como tendência geral a adsorção do resorcinol aumenta no seguinte ordem $\text{CAR} > \text{CAG} > \text{CAO}$.

Similares conclusões se obtêm das entalpías de imersão, cujos valores se incrementam com a quantidade de soluto retido. No caso do CAG se obtêm entalpías de imersão entre 25,8 a 40,9 Jg^{-1} para soluções acuosas de resorcinol numa casta de 20 a 1500 mgL^{-1} .

Palavras-chave: Carvão ativado, adsorção, resorcinol, redução, oxidação, calorimetria de imersão, entalpia de imersão.

INTRODUCCIÓN

Los derivados fenólicos son ampliamente usados como intermediarios en la síntesis de plásticos, colorantes, pesticidas, insecticidas, entre otros. Su presencia cada vez más frecuente en aguas potables y residuales municipales e industriales representa un serio peligro para el medio ambiente y, en particular, para la salud humana (1-3).

Estos compuestos orgánicos se pueden eliminar del agua mediante varios proce-

sos, entre los que se destaca la adsorción sobre carbón activado, que es una de las tecnologías disponibles para tratar cuerpos de agua contaminados, ya que no sólo remueve fenoles, sino también un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos encontrados usualmente en aguas residuales convirtiéndose en un sistema complementario de tratamiento (2,4-6).

La capacidad de adsorción de un carbón activado en solución depende de diferentes factores, entre ellos, la textura de los poros, la química superficial y el contenido de materia mineral del carbón; las características del adsorbato: el peso molecular, la polaridad, el pKa, el tamaño molecular y los grupos funcionales. Otro factor importante es la condición de las soluciones tales como el pH, la concentración del adsorbato y la presencia de otros posibles adsorbatos, además de la fuerza iónica (7-9).

Las determinaciones de la entalpía de inmersión del carbón activado en diferentes soluciones proporcionan una medida directa de la energía involucrada en el proceso, que no sólo está relacionada con el área de la superficie disponible al líquido, sino también con la interacción específica entre la superficie sólida y el líquido de inmersión, lo cual permite conocer el valor de la entalpía como una propiedad termodinámica que caracteriza la interacción sólido-líquido (10-13).

El presente trabajo está dirigido a identificar el efecto de algunas variables involucradas en el proceso de adsorción de fenoles monosustituidos, con grupos hidroxilo (Resorcinol), en solución acuosa sobre carbón activado, entre ellos el efecto del pH y la influencia de la reducción y

oxidación de la superficie del carbón activado sobre la capacidad de adsorción (1, 6, 14) y un estudio de la variación de la entalpía de inmersión de carbones activados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se empleó un carbón activado granular Carbochem™ -PS30, cuyo precursor es cáscara de coco (muestra CAG).

Modificación del carbón activado granular

Tratamiento térmico - hidrógeno (muestra CAR). Alrededor de 20 g del carbón activado granular se colocaron en el sistema reductor con hidrógeno. Se realizó un calentamiento hasta 393 K, y se hizo vacío hasta alrededor de 10^{-4} mm Hg. Posteriormente se introdujo el hidrógeno. En estas condiciones se calentó progresivamente el horno hasta llegar a 573 K durante seis días. Finalmente se almacenó en atmósfera de nitrógeno.

Tratamiento con ácido nítrico (muestra CAO). Se colocaron 6 g del carbón activado granular con una solución de ácido nítrico 7 molL^{-1} en un equipo soxhlet a la temperatura de ebullición de la solución, usando una relación de 60 mL de ácido por gramo de carbón, por un periodo de tiempo de 9 horas; luego la muestra se lavó con agua destilada hasta obtener un valor de pH constante, y se secó a 383 K durante 24 horas. Finalmente se almacenó en recipiente cerrado en atmósfera de nitrógeno.

Caracterización textural y química del carbón activado original y los carbones activados modificados

Las muestras carbonosas, de alrededor de 0,100 g, se desgasificaron a 523 K por un

periodo de 3 h, en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome Co. La obtención de las correspondientes isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K se llevó a cabo en dicho equipo. Para aplicar el método Dubinin-Radushkevich la presión inicial para la isoterma fue de 10-5 mm Hg y cubrió el rango de presiones relativas total, lo cual se realizó en el equipo mencionado. Además, se le determinaron los sitios ácidos y básicos por el método de titulación ácido-base de Boehm (15) y la determinación del punto de carga cero por el método de titulación de masas (8).

Características de adsorción en fase acuosa

La concentración del resorcinol en solución acuosa se logró por un método espectrofotométrico UV-Visible. La longitud de onda de máxima absorbancia se determinó a valores de pH de 7, 9 y 11 en un equipo de la marca *Thermospectronic Genesys 10*.

Los datos de las isothermas de adsorción se obtuvieron al poner en contacto 0,500-0,250 g del carbón activado original, reducido y oxidado con un volumen de 50 mL de soluciones de resorcinol de concentraciones iniciales conocidas en un rango de 20 a 2000 mgL^{-1} , con ajuste de pH a 298 K por 48 horas.

Determinación de las entalpías de inmersión

Se colocaron 50,0 mL de soluciones acuosas de resorcinol a pH 7, en un rango de 20 a 1500 mgg^{-1} en la celda calorimétrica y en una celda de vidrio se pesaron entre 0,500 y 0,250 g de las muestras carbonosas; se ensambló la celda y se dejó equilibrar durante aproximadamente 40

minutos. Cuando la variación de la resistencia eléctrica de salida del termistor fue constante, se iniciaron las lecturas de la misma por un preperíodo de 15 minutos, con lecturas de resistencia cada 20 segundos; luego se pusieron en contacto las muestras carbonosas con las soluciones de resorcinol, se continuaron las lecturas de resistencia hasta que estas se mantuvieron constantes, y finalmente se calibró eléctricamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica del carbón activado

La determinación de las características texturales de los carbones activados se llevó a cabo por medio de las respectivas isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, las cuales se muestran en la figura 1; estas son de tipo I de acuerdo con la clasificación IUPAC, típica de sólidos microporosos. La aparición de la curva de his-

téresis en la isoterma indica presencia de mesoporos en el material. Las modificaciones realizadas incrementaron la capacidad de adsorción, lo cual se evidenció en mayores valores de área superficial y volumen adsorbido para las muestras modificadas, y en el aumento en la curva de histéresis, señalando desarrollo de mesoporosidad como producto del colapso de algunos poros de menor dimensión.

En la tabla 1 se presentan las características texturales del carbón activado de partida CAG y las dos muestras modificadas, CAR y CAG, empleadas en este trabajo. En la tabla aparecen el área superficial determinada por el modelo B.E.T., los volúmenes de micro y mesoporo y la superficie externa.

Los resultados señalan que los tratamientos realizados no presentan cambios apreciables en las características texturales de los materiales carbonosos. Se aprecia que tanto el tratamiento oxidativo como el reductivo incrementan el área superficial en

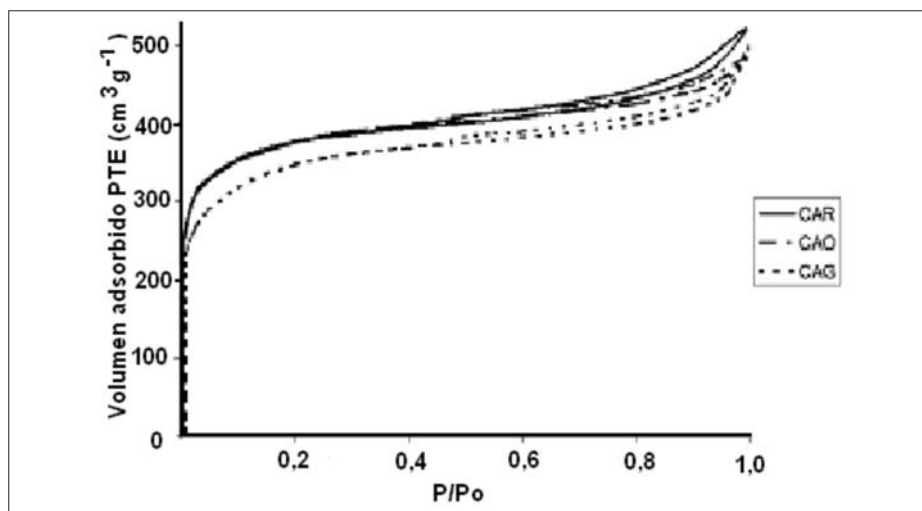


Figura 1. Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para las muestras carbonosas.

Tabla 1. Características texturales de los carbones activados.

Muestra	Área B.E.T. (m^2g^{-1})	Volumen microporo DR (cm^3g^{-1})	Volumen mesoporo DR (cm^3g^{-1})	Volumen microporo α (cm^3g^{-1})	Sext α (m^2g^{-1})
CAG	1140,3	0,51	0,12	0,50	118,5
CAR	1170,9	0,56	0,12	0,52	159,4
CAO	1180,5	0,56	0,09	0,55	111,7

un 3,4 y 2,6%, respectivamente. Los resultados de volumen de microporo obtenidos por método α son comparables con los obtenidos por la ecuación DR para las tres muestras carbonosas.

Para el carbón activado la modificación con ácido nítrico produjo un aumento leve en el volumen de microporo, una disminución en el volumen de mesoporo y en la superficie externa calculada por el método α , lo cual indica que este tratamiento tiende a favorecer el desarrollo de microporosidad existente. El tratamiento con hidrógeno produjo un leve aumento en el volumen de microporo y en la superficie externa, producto de la remoción o sustitución de grupos funcionales que desbloquean poros taponados.

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos al caracterizar las muestras de acuerdo con la metodología propuesta por Boehm y el pH_{PZC} (15).

Se observa que el carbón original, CAG, presenta un bajo contenido en grupos superficiales de carácter ácido, y la basicidad total es dos veces mayor a la acidez total, por lo que es un carbón de carácter básico con $\text{pH}_{\text{pcc}} = 9,8$. El tratamiento con hidrógeno disminuye el contenido en grupos superficiales carboxílicos y lactónicos, disminuyendo la acidez total 1,3 veces con respecto al CAG, y presenta una basicidad similar a la de la muestra CAG, lo que se evidencia por el valor de $\text{pH}_{\text{pcc}} = 10,1$. El tratamiento de oxidación enriquece el contenido de grupos superficiales carboxílicos y fenólicos, y aumenta su acidez total 4 veces con respecto al CAG, mientras que disminuye su basicidad total 2,5 veces; por tanto es un carbón de carácter ácido con un $\text{pH}_{\text{pcc}} = 4,3$.

Características de absorción y datos de calibración

A una longitud de onda 269 nm se determinaron las respectivas curvas de calibración, a los valores de pH propuestos.

Tabla 2. Química superficial de los carbones activados.

Muestra	pH_{PZC}	Grupos funcionales (meqg^{-1})				
		Carboxilos	Lactonas	Fenoles	Acidez total	Basicidad total
CAG	9,8	0,04	0,25	9,4E-03	0,30	0,60
CAR	10,1	0,03	0,01	0,15	0,20	0,61
CAO	4,3	0,46	0,34	0,46	1,26	0,25

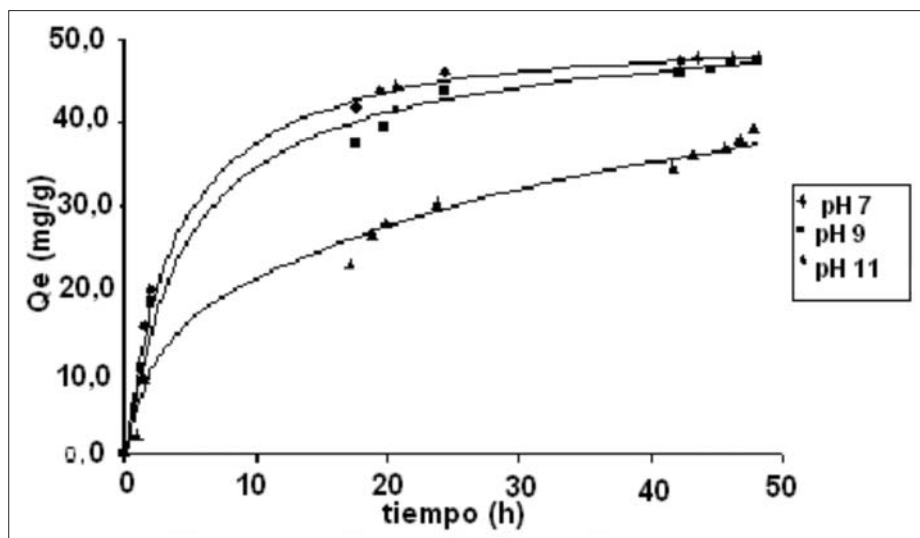


Figura 2. Tiempo de equilibrio en función del pH para una solución de resorcinol a 500 mgL^{-1} .

Isotermas de adsorción

Se observa en la figura 2 la cantidad retenida en función del tiempo a los pH de 7, 9 y 11 para una concentración inicial de 500 mgL^{-1} ; en esta se aprecia que la muestra CAG mantiene la cantidad retenida constante desde las 45 h, es así, que el tiempo de equilibrio se estableció a las 48 h, tiempo que ya ha sido reportado para este adsorbato (1, 6). Además se observa que la cantidad adsorbida disminuye a medida que aumenta el pH.

El comportamiento del resorcinol en el proceso de adsorción sobre la muestra CAG bajo el efecto del pH de la solución se observa en las respectivas isotermas (figura 3), en donde se contemplan valores de pH de 7, 9 y 11 para el CAG, con el propósito de evaluar el sistema a valores de pH menores y cercanos al valor de las pK_a (pK_{a1} 9,44 y pK_{a2} 12,32) del resorcinol.

La muestra CAG presenta como tendencia general isotermas tipo F (figura

3), que se relacionan con superficies heterogéneas. Se observa claramente cómo el pH modifica la cantidad de soluto adsorbido; el resorcinol con un pK_{a1} de 9,44 predomina en su forma molecular cuando el pH de la solución se encuentra en valores de 7 e inferiores, y como la superficie del sólido está cargada positivamente ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcc}}$), tendrán lugar solamente interacciones de tipo dispersivo (4-8).

En este caso concreto, se espera que la presencia del grupo hidroxilo en el anillo aromático de la molécula de resorcinol, que es un grupo activante, contribuya a que el anillo aromático tenga una carga parcial negativa, induciendo a que los grupos superficiales de oxígeno localicen los electrones π y creen islas positivas en los planos basales a estas condiciones de pH. Cabe recordar que en los procesos de adsorción en disolución se establece una competencia entre el soluto y el solvente por la superficie, y es probable que surja

competencia por los sitios de adsorción entre moléculas de agua y resorcinol.

A pH 9 el resorcinol se encuentra en su gran mayoría en forma molecular, pero en este caso hay presencia del ion m-hidroxifenolato monobásico y debido a que la superficie del carbón se encuentra cargada positivamente ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcc}}$) van a intervenir interacciones de tipo dispersivo e interacciones electrostáticas atractivas, que modificarán la cantidad de soluto retenido. Además, se observa que la isoterma a este pH (figura 3) presenta un comportamiento lineal a concentraciones menores a 200 mgL^{-1} y después la cantidad adsorbida aumenta ligeramente; por otro lado, a pH 11 se encuentra en solución la presencia del ion m-hidroxifenolato monobásico y dibásico. Es de resaltar que este pH presenta las condiciones menos adecuadas para la adsorción, probablemente porque la superficie del carbón se encuentra cargada negativamente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcc}}$) y van a intervenir interacciones electrostáticas repulsivas.

Con el propósito de evaluar el efecto de la modificación de la superficie química en la adsorción de resorcinol, se presentan las isotermas (al respectivo pH de máxima adsorción) de la muestra CAG, CAR y CAO (figura 4), en la que se aprecia que la modificación realizada incrementa la capacidad de adsorción en el CAR y reduce en el CAO.

El tratamiento reductivo disminuye la cantidad de grupos funcionales ácidos que bloquean el acceso a los sitios de adsorción, incrementando, por tanto, la concentración de electrones π en las capas de grafeno; esto significa que existe una atracción entre los orbitales π de los planos basales del carbón y la densidad electrónica del anillo aromático de los fenoles monohidroxilados. Debido a que el pH de la solución es menor que el pH_{pcc} , van intervenir exclusivamente fuerzas de interacción dispersivas.

La oxidación incrementa notablemente la cantidad de grupos ácidos que retiran densidad electrónica de las capas de gra-

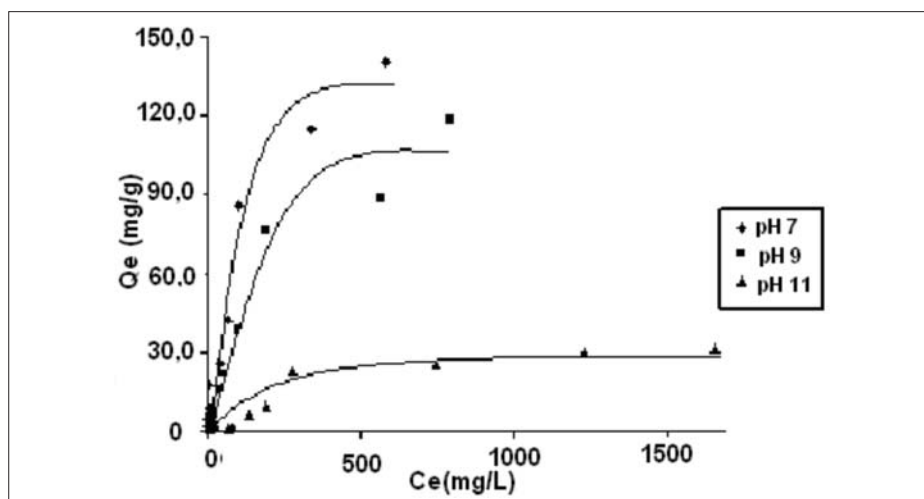


Figura 3. Isoterma de adsorción de resorcinol sobre la muestra CAG en función del pH de la solución.

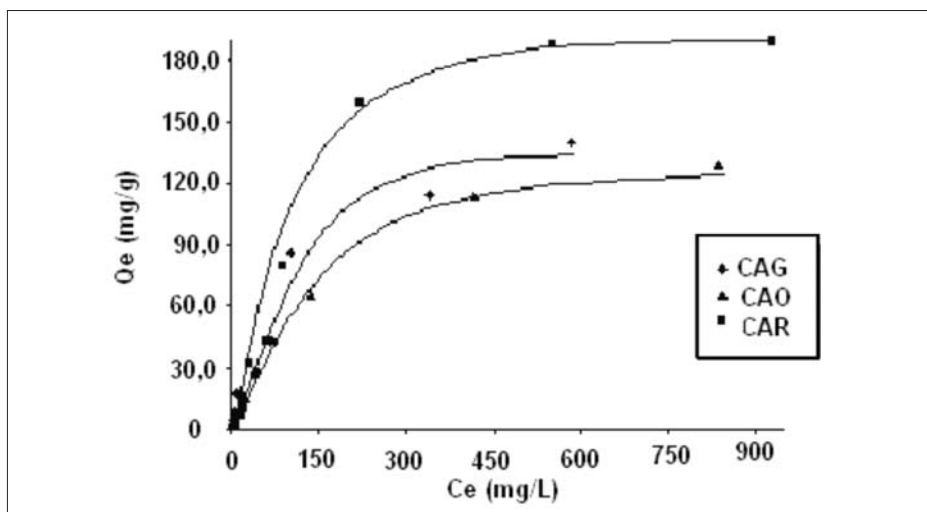


Figura 4. Isotermas de adsorción de resorcinol sobre las muestras CAG, CAR y CAO a pH 7.

feno disminuyendo así la cantidad de soluto adsorbido. Como el pH de la solución es mayor que el $pH_{pcc} = 4,3$, van a intervenir exclusivamente fuerzas de interacción dispersivas y interacciones electrostáticas repulsivas entre la carga negativa de la superficie del carbón y la fuerte densidad electrónica en el sistema π del anillo aromático.

Las isotermas de la figura 4, en los carbones modificados tienen un comportamiento asintótico a altas concentraciones, por lo que se ajustan mejor al modelo de Langmuir.

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción se ajustaron con el modelo de Freundlich, que se expresan matemáticamente para solución como:

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e,$$

donde C_e : concentración en el equilibrio, Q_e : mg de resorcinol adsorbido por gramo de carbón activado, k_f y n son parámetros de Freundlich y el modelo de Lang-

muir que se expresan matemáticamente para solución como:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K * Q_{m\acute{a}x}}$$

donde $Q_{m\acute{a}x}$: mg de resorcinol adsorbido por gramo de carbón activado en la monocapa y K es la constante Langmuir.

El porcentaje de desviación se definió de la siguiente manera:

$$\% Desv = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{exp}} \right| \times 100\%$$

donde N : número de datos experimentales (6,9).

En la tabla 3 se encuentran resumidos los parámetros resultantes de la linealización de los datos de adsorción aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich. Se presentan la cantidad máxima adsorbida en la monocapa, $Q_{m\acute{a}x}$, la constante del modelo de Langmuir, K , y las constantes k_f y n del modelo de Freundlich. Como tendencia general, si se analiza el valor de k_f , se encuentran indicios de la capacidad

de adsorción y se observa que es mayor para la solución a pH 7 en el CAG, disminuyendo en el siguiente orden: pH 7 > pH 9 > pH 11, con valores de K_f 2,17, 0,15 y 0,07 $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$.

El valor de $1/n$ es una medida de la heterogeneidad de la superficie. Un valor cercano a 0 indica una superficie heterogénea (9). Cuando el valor de $1/n$ es menor que 1 se dice que el proceso de adsorción es favorable. Nuevamente se encuentra que para el caso de la solución a pH 7 la adsorción es más favorable que para las soluciones a los otros valores de pH, en el CAG. El porcentaje desviación del modelo es mayor para pH 11 e indica la poca favorabilidad del proceso de adsorción a este pH.

Un parámetro por comparar es el valor de $Q_{\text{máx}}$ del modelo de Langmuir, que mide la capacidad de adsorción del adsorbato. En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para el modelo en mención. Se observa que en función del pH para el CAG, el valor $Q_{\text{máx}}$ disminuye a medida que aumenta el pH: 178,57, 156,25 y 44,25 mgg^{-1} , a pH 7, 9 y 11, respectivamente. En el caso del valor de K , que se relaciona con la afinidad del adsorbente por las moléculas de soluto, el valor

de K disminuye a medida que aumenta el pH: 6,0E-3, 3,2E-3 y 1,7E-3 Lmg^{-1} , a pH 7, 9 y 11, respectivamente.

En el caso de las modificaciones realizadas se observa que estas afectan el valor de $Q_{\text{máx}}$ que es mayor para el CAR, que para el CAG y el CAO: 232,56, 178,57 y 163,93 mgg^{-1} , respectivamente. De esta manera, se puede establecer que el orden de adsorción para el resorcinol es CAR > CAG > CAO.

En la figura 5 se muestran las entalpías de inmersión en función de la cantidad retenida de resorcinol a pH 7. Se observa que la entalpía de inmersión aumenta con la cantidad adsorbida, y se presenta una zona de mayor interacción a bajas cantidades adsorbidas, y posteriormente la entalpía de inmersión se hace asintótica cuando la cantidad retenida es mayor. La entalpía de inmersión aumenta con la cantidad retenida de 28,7 a 40,9 Jg^{-1} como se observa en la tabla 4, en la que se presenta la concentración inicial de la solución acuosa de resorcinol, C_0 ; la concentración de equilibrio después de la adsorción, C_e ; la cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio, Q_e y la entalpía de inmersión, ΔH_{imm} . Este comportamiento está asociado a la heterogeneidad de la super-

Tabla 3. Valores de los parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de resorcinol sobre las muestras carbonosas.

Muestra	pH	Langmuir				Freundlich			
		$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K (L/mg)	R^2	% Des	K_f ($\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2	% Desv
CAG	7	178,6	6E-3	0,94	0,51	2,17	0,70	0,95	3,41
	9	156,3	3,2E-3	0,94	0,40	1,15	0,72	0,95	3,51
	11	44,3	1,7E-3	0,93	1,00	0,07	0,88	0,81	16,33
CAR	7	232,6	5,5E-3	0,97	1,72	2,00	0,73	0,89	6,61
CAO	7	163,9	4,8E-3	1,00	0,73	2,09	0,66	0,97	1,67

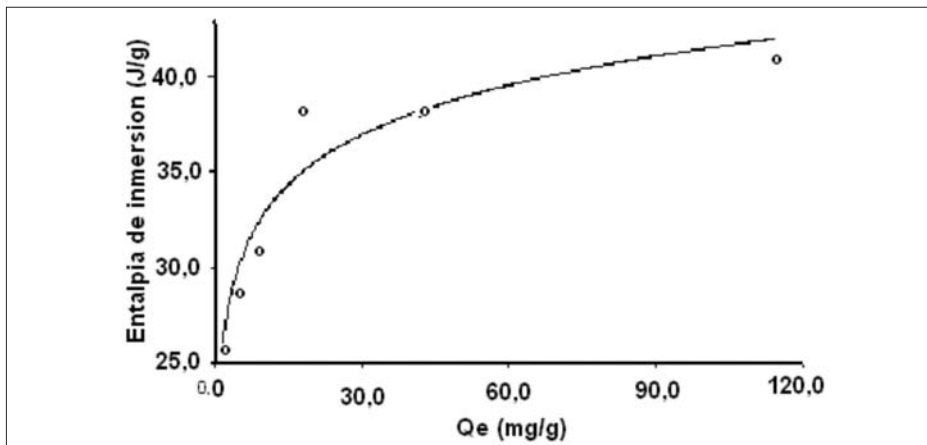


Figura 5. Entalpías de inmersión de la muestra CAG, en función de la cantidad retenida de resorcinol a pH 7.

ficie, ya que en principio el adsorbato ocupa sitios más activos que los que se ocupan posteriormente y el calor generado en tales efectos es distinto.

En la figura 6 se presentan la relación existente entre la capacidad de adsorción y las entalpías de inmersión para una solución de concentración inicial de 100 mgL^{-1} para el resorcinol, con el propósito de establecer el efecto del pH; las mayores entalpías de inmersión se producen a un valor de pH 9 que a pH 7, lo que está

relacionado con las interacciones energéticas producidas sobre la superficie del sólido y la molécula de adsorbato, ya que a estas condiciones de pH predomina la especie no disociada, pero hay presencia de la forma aniónica monobásica, por lo que van a intervenir interacciones de tipo dispersivo e interacciones electrostáticas atractivas que modifican tanto la cantidad adsorbida, como ya se ha mencionado, y la interacción energética en este caso.

Además, se observa en la figura 6 que a pH 11 se presentan los valores de entalpía de inmersión más bajos, en solución a este pH predominan las especies aniónicas y se presentan las condiciones menos adecuadas para la adsorción, probablemente porque la superficie del carbón se encuentra cargada negativamente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcc}}$) y van a intervenir interacciones electrostáticas repulsivas.

Tabla 4. Entalpías de inmersión en función de la cantidad retenida de resorcinol a pH 7.

$C_0 \text{ (mgL}^{-1}\text{)}$	Resorcinol		
	$C_e \text{ (mgL}^{-1}\text{)}$	$Q_e \text{ (mgg}^{-1}\text{)}$	$-\Delta H_{\text{imm}}^a \text{ (Jg}^{-1}\text{)}$
1500	339,5	114,45	$40,9 \pm 2,0$
500	69,0	42,51	$38,5 \pm 1,9$
200	10,3	17,66	$38,3 \pm 1,9$
100	7,72	8,91	$30,8 \pm 1,5$
50	3,80	1,53	$25,8 \pm 1,3$
20	3,73	4,16	$28,7 \pm 1,4$

^a resultado obtenido para 4 y 5 repeticiones.

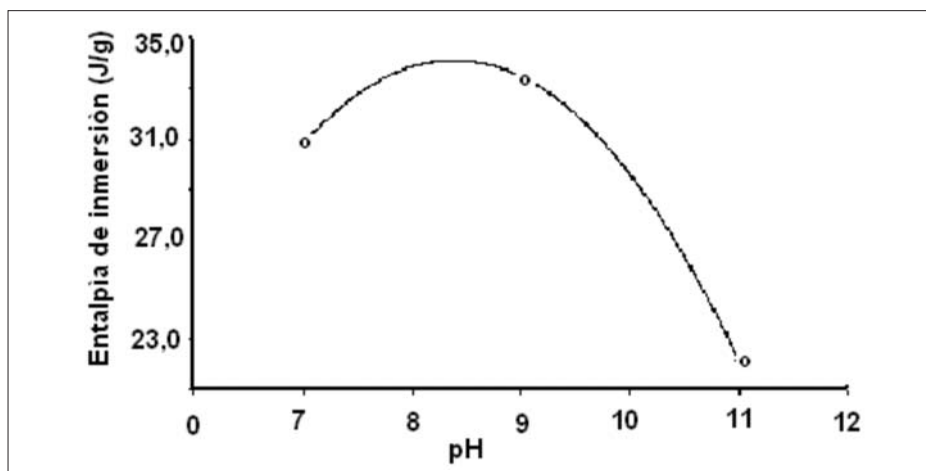


Figura 6. Entalpías de inmersión del carbón activado (CAG) en función del pH para el resorcinol.

Finalmente, las entalpías de inmersión se determinaron igualmente con los carbones activados que se modificaron mediante tratamiento reductivo y oxidativo, a pH 7 para una concentración inicial de 1500 mgL^{-1} , que corresponde a la máxima concentración que se usa en el trabajo y que presenta los valores de entalpía de inmersión más altos. En la figura 7 se observa un incremento en las interacciones energéticas en el CAR producidas entre las moléculas de adsorbato y la superficie del sólido, efecto que se atribuye básicamente a la química superficial y que evidencia la naturaleza de los posibles sitios de adsorción.

La muestra CAR presenta un incremento en las entalpías de inmersión; el resorcinol se encuentran en su forma molecular, es decir que intervienen principalmente interacciones dispersivas en el proceso de adsorción. Dado que dicha muestra tiene carácter básico $\text{pH}_{\text{pcc}} 10,1$, y por ende baja concentración de grupos funcionales oxigenados ácidos, las interacciones energéticas

se producen básicamente con los electrones π de las capas de grafeno.

En la muestra CAO (figura 7) se aprecia una pequeña disminución en las entalpías de inmersión para el CAO en comparación con la del CAG, con valores de $40,9 \pm 2,0$, $43,2 \pm 2,2$ y $40,2 \pm 2,0 \text{ Jg}^{-1}$ para el caso del CAG, CAR y CAO, respectivamente. Los resultados obtenidos indican que las interacciones entálpicas son similares para los tres carbones activados, a una concentración elevada; sin embargo resulta interesante apreciar que las tendencias complementan la información obtenida en las isotermas.

CONCLUSIONES

Los resultados muestran que los tratamientos realizados, oxidación y reducción, no presentan cambios apreciables en las características texturales de los materiales carbonosos, pero sí en las propiedades electroquímicas de la superficie.

La capacidad de adsorción del resorcinol depende del pH de la solución; la iso-

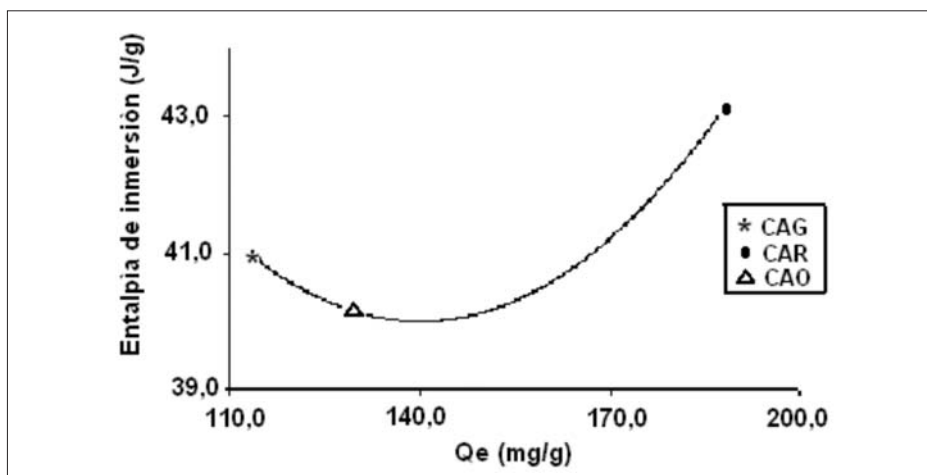


Figura 7. Entalpías de inmersión de las muestras carbonosas en función de la cantidad retenida de resorcinol a pH 7.

terma de adsorción disminuye cuando el pH se aumenta de 7 a 11, y la máxima adsorción se obtiene a pH 7 en el CAG.

Las modificaciones realizadas incrementan la capacidad de adsorción en el CAR y disminuyen en el CAO. Así, por ejemplo, para el resorcinol el valor de Q_{max} es de 233, 179 y 164 mgg^{-1} , para el CAR, CAG y CAO, respectivamente.

Aunque el modelo Freundlich es empírico, el valor de la constante K_f puede servir como indicativo de la capacidad adsorptiva de las muestras carbonosas; los valores de K_f disminuyen con el aumento del pH en el CAG, hecho que refleja la importancia de la variación del pH de la solución en la capacidad de adsorción del sólido.

Las entalpías de inmersión aumentan con la cantidad adsorbida para el pH de máxima adsorción escogido de las isoterma.

Los resultados muestran una variación en la entalpía de inmersión, en función de la cantidad adsorbida y de la concentración inicial de la solución, comporta-

miento similar al que se presenta en las isoterma de adsorción, y que permite observar que la intensidad de la interacción cambia en función de la composición de la fase líquida.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Departamentos de Química y a las Vicerrectorías de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia y de la Universidad de los Andes, y al Convenio Marco establecido entre estas dos instituciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mohamed, F. Sh.; Khater, W. A.; Mostafa, M. R. Characterization of Phenols Sorptive Properties of Carbons Activated by Sulphuric Acid. *Chemical Engineering Journal*. 2006. **116**: 47-52.
2. Leyva Ramos, R.; Velásquez Vargas, L.; Mendoza Barrón, J.; Gue-

- rrero Coronado, R. Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2002. **46** (2): 159-166.
3. Dabrowski, A.; Podkoscielny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon - a Critical Review. *Chemosphere.* 2005. **58**: 1049-1070.
 4. Villacañas, F.; Pereira, M.; Órfao, J.; Figueiredo, J. Adsorption of Simple Aromatic Compounds on Activated Carbons. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. **293**: 128-136.
 5. Moreno Castilla, C.; Rivera Utrilla, J.; López Ramón, M.; Carrasco Marín, F. Adsorption of Some Substituted Phenols on Activated Carbons from a Bituminous Coal. *Carbon.* 1995. **33** (6): 845-851.
 6. Kumar, A.; Kumar, S.; Kumar, S. Adsorption of Resorcinol and Catechol on Granular Activated Carbon: Equilibrium and Kinetics. *Carbon.* 2003. **41**: 3015-3025.
 7. Moreno Castilla, C. Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials. *Carbon.* 2004. **42**: 83-94.
 8. Franz, M.; Araft-Hassan, A.; Pinto Neville, G. Effect of Chemical Surface Heterogeneity on the Adsorption Mechanism of Dissolved Aromatics on Activated Carbon. *Carbon.* 2000. **38**: 1807-1819.
 9. Ahmaruzzaman, M.; Sharma, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.* 2005. **287**: 14-24.
 10. Giraldo, L.; Moreno, J. C. Determinación de la entalpía de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de fenol y su relación con la capacidad de adsorción. *Rev. Colomb. Quím.* 2003. **32**: 45-54.
 11. Giraldo, L.; Cubillos, G. I.; Moreno, J. C. Evaluación de las pérdidas térmicas en calorimetría isoperibólica. Importancia de los alrededores en la obtención de constantes instrumentales. *Rev. Colomb. Quím.* 2005. **34** (2): 147-159.
 12. Giraldo, L.; Moreno, J. C. Determinación de la entalpía de inmersión y capacidad de adsorción de un carbón activado en soluciones acuosas de plomo. *Rev. Colomb. Quím.* 2004. **33** (2): 87-97.
 13. Díaz, E.; Ordóñez, S.; Vega, A.; Coca, J. Evaluation of adsorption properties of zeolites using inverse gas chromatography: comparison with immersion calorimetry. *Thermochim. Acta.* 2005. **434**: 9-14.
 14. Liao, Q.; Sun, J.; Gao, L. The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes. *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects.* 2008. **312** (1-2): 160-165.
 15. Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon.* 1994. **32** (5): 759-769.