

INFLUENCIA DE GRUPOS SUPERFICIALES ÁCIDOS EN LA ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE CARBONES CON DIFERENTES GRADOS DE ACTIVACIÓN

Fabio A. Sattler¹, Pablo D. Húmpola¹, Pablo E. Maiztegui Varisco¹, Héctor Odetti¹, Abel E. Fertitta², José Luis Vicente²

¹Departamento de Química General e Inorgánica. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas. Universidad Nacional del Litoral, CC 242 (3000) Paraje "El Pozo". Santa Fe. Argentina.

²Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), (UNLP – CIC – CONICET), Casilla de Correo 16, Sucursal 4 (1900) La Plata, Argentina. p_humpola@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

Los mecanismos específicos para la adsorción de algunos compuestos, especialmente los orgánicos como el fenol, son ambiguos todavía. La adsorción de solutos orgánicos de fase acuosa, es una aplicación muy importante de carbones activados granulares y en polvo. [1,2]

El presente trabajo tiene por objeto obtener información no solo de la composición química de la superficie de dos carbones activados comerciales, sino también luego de que los mismos son activados térmicamente con ácido fosfórico; para luego ser empleados en el estudio de la adsorción de fenol en solución acuosa y correlacionarlo con los diferentes grados de activación química de la superficie.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon dos carbones activados comerciales en polvo, Norit ® y Tetrahedron ® RA-3SL y ambas superficies específicas se determinaron por el método BET, empleando gas nitrógeno a 77 K. La activación del carbón Norit se desarrolló empleando ácido fosfórico 85 % m/m, a dos relaciones de impregnación (1:2 y 1:4), incubando en estufa a 473 K durante 24 horas y posteriormente realizando lavados con agua destilada a 343 K, hasta no detectar por el ensayo de Bray-Kurtz, fósforo remanente en la solución. El carbón activado obtenido de esta manera, luego fue secado en estufa a 383 K por 24 horas. [3-5]

La determinación de grupos superficiales ácidos en los carbones comerciales y en el carbón Norit activado térmicamente con ácido fosfórico, se realizó empleando el método selectivo de Boehm. El mismo considera que las propiedades ácidas superficiales son causadas por la presencia de grupos carboxilos y sus anhídridos cíclicos, lactonas, y grupos hidroxilos de carácter fenólico. Debido a que estos grupos se diferencian en su acidez, pueden ser diferenciados por la neutralización con soluciones de NaHCO₃, Na₂CO₃ y NaOH, respectivamente. Los grupos carbonilos reactivos fueron estudiados por neutralización con etóxido de sodio 0.1 M, el cual forman la sal sódica de un hemiacetal: =C (OEt) (O⁻ Na⁺). [6-8]

La medida del pH_{PZC} fue desarrollada según el método drift para el carbón Norit, sin activación con ácido fosfórico y activado en relación 1:2. Se empleó solución 0.01M de NaCl ajustando los pH en el rango entre 2 y 12 con intervalo de 0.25 con 0.01M de HCl y 0.01M de NaOH. Después de obtenido el valor constante de pH_{inicial}, se agregó 0.15 g de carbón activado (relación 1:2 y NORIT sin activar) en cada erlenmeyer y se incubó por 48 horas con agitación cada 12 horas. Después de las 48 horas, el pH de

solución fue medido con peachímetro registrándose el valor de pH_{final} . El pH_{PZC} de la muestra de carbón activado se consideró cuando $pH_{inicial} = pH_{final}$. [4,9]
 Las isothermas experimentales en solución acuosa con carbón Norit comercial y activado con ácido fosfórico, se determinaron a 303 K y 313K y el adsorbato empleado fue fenol sólido Fluka ® de alta pureza ($\geq 99,5\%$).

RESULTADOS

Tabla 1: Caracterización de los Carbones

	Specific surface area [$m^2 \cdot g^{-1}$]	Monolayer volume ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
TETRAHEDRON	545.32	148.6
NORIT	680.23	154.3

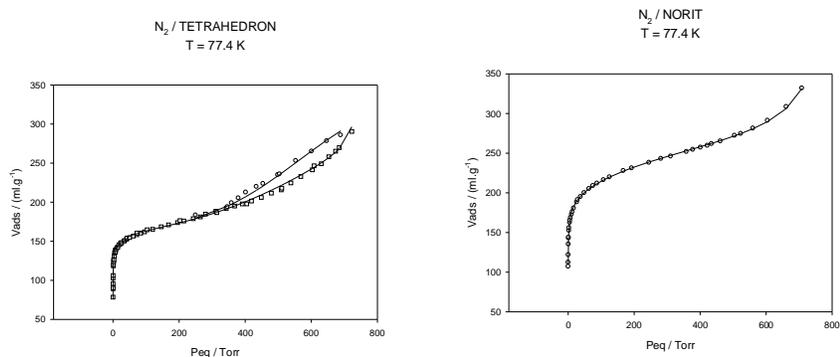
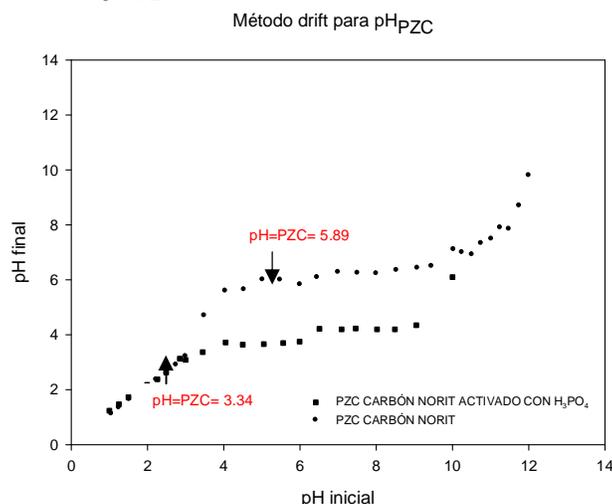
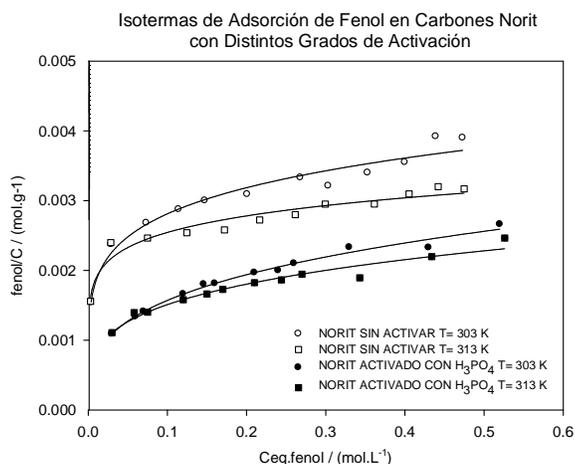


Tabla 2: Química Superficial en Carbones Comerciales

		<i>Fenoles</i>	<i>Lactonas</i>	<i>Carbonilos</i>	<i>Carboxilos</i>
Sin Activar (H_3PO_4)	Tetrahedron	0.65	0	0.98	0
	Norit	0.40	0.19	0.59	0.25

Tabla 3: Química Superficial en Carbón Norit Activado Térmicamente con Ácido Fosfórico a Distintas Impregnaciones

	<i>Fenoles</i>	<i>Lactonas</i>	<i>Carbonilos</i>	<i>Carboxilos</i>
Activado c/H_3PO_4 1:2	1.05	0.70	1.60	1.95
Activado c/H_3PO_4 1:4	1.31	0.90	1.74	2.18

Fig. 1: Determinación del pH_{PZC} **Fig. 2: Isotermas en solución acuosa**

CONCLUSIÓN

El carbón Norit presenta un mayor valor de superficie específica, de acuerdo con los datos obtenidos para el rango de presiones considerado (tabla 1).

En relación con la química superficial, el carbón Tetrahedron solo presenta grupos fenoles y carbonilos (carbonilos > fenoles), aunque en una cantidad superior que Norit. Este, en cambio, manifiesta mayor heterogeneidad de grupos, por la presencia de fenoles, lactonas, carboxilos y carbonilos en el siguiente orden: carbonilos > fenoles > carboxilos > lactonas (tabla 2).

En el carbón Norit activado térmicamente con ácido fosfórico, se observa que, para ambas relaciones de impregnación, la cantidad de reactivo consumido es notablemente superior al caso sin activar y que al aumentar la relación, se intensifica la aparición de los cuatro grupos ácidos en la superficie. Se destaca el incremento apreciable de los grupos carboxilos en la superficie (tabla 3).

El carbón activado químicamente con ácido fosfórico, presentó un pH_{pzc} más bajo (3.34) que sin activar (5.89), lo cual indica un aumento en la acidez superficial y en consecuencia justifica la mayor cantidad de grupos ácidos en superficie, al activarse con ácido fosfórico (figura 1).

Al realizar las isotermas de fenol con el carbón Norit activado químicamente con ácido fosfórico apreciamos que la adsorción decrece (figura 2). Esto se puede explicar debido a que la presencia de carboxilos como grupos predominantes provocaría, de acuerdo a lo enunciado por Coughlin y Erza [10] en 1968, un efecto competitivo con la adsorción del solvente, siendo esta mayor que la de fenol. Además, al adsorberse físicamente el fenol, lo hace a través del anillo aromático sobre el plano basal de las placas de grafeno mediante interacciones del tipo $\pi-\pi$. El grupo carboxilo genera un efecto en las cercanías del anillo fenólico que moviliza electrones, disminuyendo la energía media y de esta manera la posibilidad que ocurran interacciones con las placas de grafeno, teniendo como consecuencia una disminución en la adsorción del fenol [11].

En los carbones sin activar se puede observar que hay mayor adsorción de fenol y a la vez en ambos carbones aparecen destacados grupos fenoles y carbonilos, en relación a los carboxilos que prevalecen luego de la activación con ácido fosfórico. De esta manera y acorde a lo propuesto por Mattson [12] en 1969, se podría mostrar que estos grupos fenoles y carbonilos pueden realizar algún tipo de interacción más fuerte con el fenol y favorecer su adsorción, acorde a un mecanismo donador-aceptor. Terzyk [13] en 2003 también sugirió que el aumento e irreversibilidad de la adsorción de fenol, es debida a la formación de fuertes complejos entre el fenol y los grupos carbonilos y lactonas de la superficie.

Actualmente nos encontramos desarrollando cálculos basados en la mecánica cuántica por DFT y dinámica molecular, que nos permitan conducir y precisar estos mecanismos.

REFERENCIAS

- [1] Moreno-Castilla, C.; *Carbon* **2004**, *42*, 83
- [2] Newcombe, G. en *Adsorption by carbons*; Bottani EJ, Tascón, JMD, eds, Elsevier Amsterdam, **2008**, ch. 26.
- [3] Christopher A. Toles, Wayne E. Marshall, Mitchell M. Johns *Carbon* **1999**, *37*, 1207.
- [4] Devarly Prahaz, Y. Kartika, N. Indraswati, S. Ismadji *Chem. Eng. J.* **2008**, *140*, 32.
- [5] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, B. Gawdzik, M. Sobiesiak, M.M. Tsyba *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 5736.
- [6] Boehm, H.P. *Carbon* **2002**, *40*, 145.
- [7] Contescu, C. Contescu, K. Putyera, J. A. Schwarz *Carbon* **1997**, *35*, 83.
- [8] Ana Belén González-Guerrero, Ernest Mendoza, Eva Pellicer, Francesc Alsina, César Fernández-Sánchez, Laura M. Lechuga *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 256.
- [9] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin.; *Carbon*, **1999**, *37*, 1215
- [10] R. Coughlin, FS. Ezra. *Environmental Science and Technology*. **1968**, *2*, 291
- [11] Salame, I.I.; Badosz, T.J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *264*, 307.
- [12] James S. Mattson, Harry B. Mark, JR., Michael D. Malbin, Walter J. Weber. JR., John C. Crittenden.; *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *31*, 116
- [13] Terzyk, A.P.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *268*, 301.