

VARIACIONES EN EL EQUILIBRIO
DE ADSORCION SEGUN EL TAMAÑO
DE PARTICULA ADSORBENTE.*

JOSE B. CONTRERAS**
ANDRES L. ARAUJO
RAMON E. FERNANDEZ
RAFAEL DE LOS SANTOS

Resumen:

La conducta de equilibrio de adsorción de P-nitrofenol, piridina, fenol y anilina en carbón activado fue investigada variando el tamaño de la partícula adsorbente. Una fuerte dependencia entre la cantidad adsorbida y el tamaño del grano fue encontrada, pudiéndose correlacionar el descenso en la cantidad adsorbida y el diámetro de partículas de carbón activado.

Palabras claves: *Química, carbón activado, adsorción.*

Introducción

El uso del carbón activado y otros adsorbentes, tanto en la industria, en la minería y en plantas de tratamiento de aguas potables y residuales, cobra cada día mayor trascendencia.

* Parte de una investigación financiada por el DIPC-INTEC.

** Fac. de Ciencias y Humanidades, INTEC.

El carbón activado es posiblemente el más popular de los adsorbentes, dada su versatilidad y las diferentes materias primas a partir de las cuales puede obtenerse. Dependiendo de las condiciones en que se produzca la adsorción, ésta será más o menos efectiva.

En general, muchos son los factores que pueden influir para que una determinada sustancia se adsorba, como por ejemplo la temperatura, pH, concentración, presión y tamaño de partícula del adsorbente.

En el presente trabajo se presentan los resultados de experimentos realizados en baño para estudiar la influencia del tamaño de partícula adsorbente, para lo cual se adsorbió fenol, piridina, P-nitrofenol y anilina en carbón activado de diferentes tamaños de grano.

Teoría

La cantidad de sustancia adsorbida suele ser representada en función de las concentraciones de las soluciones al momento de establecerse el equilibrio entre la solución y la superficie del adsorbente.

La mayor parte de procesos de adsorción pueden ser descritos, ya sea mediante la Ecuación de Freundlich o la de Langmuir.

La Ecuación de Freundlich se expresa de la siguiente manera:

$$a = KC^{1/n} \quad (I)$$

Donde a es la cantidad de sustancia adsorbida en la superficie del adsorbente, C la concentración de la fase líquida en equilibrio; K y n son constantes.

Por su parte, la ecuación de Langmuir puede escribirse:

$$a = a_{\max} \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (II)$$

Donde $a_{\max}$ y β son constantes.

La adsorción de especies iónicas y moleculares puede ser tratada como adsorción de un sistema multicompetente de acuerdo al método

de Radke y Prausnitz,¹ sobre cuya base explicaron SUZUKY y TAKEUCHI,² los efectos del pH en el equilibrio de la adsorción.

Las moléculas del sorbato al ser adsorbidas en la superficie forman capas simples o múltiples. La orientación de estas moléculas a lo largo de la capa tiene considerable influencia en el equilibrio de adsorción.^{3,4}

La capacidad del carbón activado para separar sustancias de una solución o de una mezcla de gases ha sido comprobada en metales pesados como el plomo⁵ o el cobalto y estroncio.⁶

Factores como la presencia de vapor de agua afectan sensiblemente la capacidad de adsorción de un adsorbente, como lo muestran los resultados obtenidos por Underhill et.al.⁷

La influencia de la temperatura en la adsorción es determinante, dado que, como se sabe, la adsorción es un proceso exotérmico. Así, pues, la cantidad de sustancia adsorbida será menor en la medida en que se incrementa la temperatura. La adsorción del fenol fue ampliamente estudiada por Bhatia y colaboradores.⁸

Algunos de los factores que influyen en la adsorción tienen que ver con la estructura del adsorbente, como es el caso de la heterogeneidad de la superficie. Ese es el caso del carbón activado, y por esta razón se hace difícil la predicción de la conducta de adsorción, sobre todo en el caso de mezcla de sustancias, si la heterogeneidad no es tenida en cuenta. El potencial de adsorción ha sido relacionado con la constante de Henry y es considerado como la suma de los potenciales de diversas zonas del adsorbente. Esta relación viene dada por la expresión:

$$K = A_0 \exp (-U_0 / RT) \quad (III)$$

Donde K es la constante de Henry, U_0 el potencial de adsorción, R la constante de los gases, T la temperatura y A_0 un factor preexponencial.

Diversos modelos han sido propuestos para predecir la conducta de adsorción de sustancias simples de mezclas incorporando la heterogeneidad de la superficie.⁹

Uno de los aportes más considerables al estudio de la adsorción en fase líquida lo constituye la teoría de la SOLUCION IDEAL ADSORBIDA desarrollada en el modelo presentado por RADKE y PRAUSNITZ¹⁰ que está basado por la equivalencia termodinámica de la tensión superficial de cada soluto en equilibrio. Esto puede expresarse mediante la siguiente relación:

$$\pi = \frac{RT}{A} \int_0^{a_i} \frac{d \log C_i}{d \log C_i} \cdot da_i \quad (IV)$$

Donde π es la tensión superficial, A el área específica, R, T, C y a fueron definidos previamente.

Sobre la base de este modelo predijeron YEN y SINGER¹¹ la adsorción de fenoles derivados fenólicos; en la misma línea se inscriben los trabajos de BALDAUF et.al.¹²

Al igual que los fenoles y las aminas, tienen mucha importancia los pesticidas dada su difícil degradación y por su carácter altamente tóxico. El carbón activado ha mostrado ser particularmente efectivo en la eliminación de DIELDRIN y otros insecticidas.¹³

Recientemente se han realizado múltiples experimentos usando columnas de suelos para determinar la capacidad de adsorción de pesticidas.¹⁴ Estos estudios tienen gran importancia para la agricultura y preservación del medioambiente.

Acidos dicarboxílicos son también eliminados por adsorción de sus soluciones acuosas en carbón activado.¹⁵

Materiales y métodos

Soluciones de anilina, piridina, fenol y P-nitrofenol fueron preparadas a diferentes concentraciones, y adsorbidas en carbón activado del tipo "Dargo", cuyos diámetros de partículas fueron 0.25mm; 0.85mm; 1.70mm y 2.0mm.

Las muestras fueron preparadas colocando 100 ml. de las diferentes concentraciones de las sustancias en un Matraz Erlenmeyer, agregando 0.1 gramos del carbón. Los Erlenmeyers fueron herméticamente cerra-

dos y colocados en un vibrador Lab-Line a temperatura de laboratorio durante 48 horas. Experimentos previos determinaron que ese tiempo era suficiente para establecer el equilibrio. Las muestras fueron filtradas y sus concentraciones analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis SHIMADZU 265.

Las concentraciones en equilibrio fueron graficadas contra las cantidades adsorbidas.

Las isothermas resultantes fueron interpretadas matemáticamente mediante la ecuación de Freundlich.

Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra las Isothermas de P-Nitrofenol en carbón activado de diferentes tamaños de partícula. Como se observará, si se toma como referencia una concentración en equilibrio cualquiera, por ejemplo 10.0 mmoles/l. La cantidad adsorbida de P-Nitrofenol fue de 2.60 mmoles/g para 0.250 mm; 2.20 mmoles/g para 0.85 mm; 1.80 mmoles/g para 1.7 mm y de 0.95 mmoles/g para 2.00mm. Es decir, la adsorción desciende un 16% para el tamaño de 0.85 mm con respecto a la de 0.25 mm, mientras que para 1.70 mm el descenso es de 31% y para 2.00 mm el descenso es de 64%.

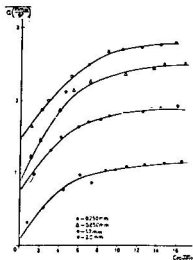


Fig. 1 Isothermas de Adsorción de P. Nitrofenol para diferentes tamaños de partícula de Carbón Activado.

El fenol tuvo un comportamiento similar, pues la adsorción descendió en un 16% para 0.85 mm; 26% para 1.70 mm y 66% para 2.0 siempre con respecto al tamaño 0.25 mm tomado como 100%.

La Piridina descendió un 15% para 0.85 mm, 39% para 1.70 mm y 58% para 2.0 mm.

Por su parte la Anilina descendió en un 26% para 0.85 mm; en 56% para 1.7 mm y en 74% para 2.00 mm.

En todos los casos la cantidad adsorbida varió en orden descendente de la manera siguiente: 0.250.851.72.0 . Esto permite concluir que la adsorción es mayor mientras menor sea el tamaño de la partícula.

Los descensos producidos en la adsorción fueron correlacionados con los tamaños de partícula, y para los cuatro componentes la correlación fue muy buena. Esto tiene un gran significado, pues permite calcular con bastante aproximación el descenso esperado para cualquier tamaño de partícula colocado en el intervalo 0.25 dk/mm 2.0 .

Cuatro ecuaciones empíricas fueron obtenidas para los adsorbatos, que son:

PARA EL P-NITROFENOL

$$D = -105 + 31.91 dk(V)$$

PARA EL FENOL

$$D = -10.72 + 31.42 dk(VI)$$

PARA LA PIRIDINA

$$D = -10.36 + 31.55 dk(VII)$$

PARA LA ANILINA

$$D = -9.94 + 40.78 dk(VIII)$$

Donde D indica el % de descenso en la adsorción y dk el diámetro de partícula adsorbente.

Por otra parte, para un mismo tamaño de partícula se observó que el P-Nitrofenol es mejor adsorbido que el Fenol; éste a su vez más que la Piridina, y ésta más que la Anilina. (Fig. 2)

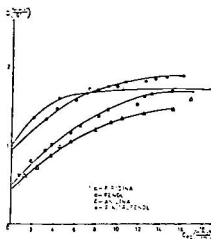


Fig. 2 Isotermas de Adsorción de Piridina, Fenol, Anilina y P-Nitrofenol en carbón activado de 17. mm de diámetro.

Pese a las ligeras diferencias en las cantidades adsorbidas, el P-Nitrofenol tiene mucha similitud en su conducta de adsorción con la del Fenol, mientras que la Piridina observa cierta semejanza con la Anilina, lo cual no es extraño si se tiene en cuenta que los dos primeros tienen idénticos grupos sustituyentes en el anillo, lo cual ocurre entre la Piridina y la Anilina que son AMINAS.

El tamaño de partícula adsorbente tiene una extraordinaria influencia en la adsorción de electrolitos débiles en carbón activado. A menor tamaño de partícula, mayor es la adsorción. El descenso de la cantidad adsorbida puede correlacionarse con el tamaño de la partícula adsorbente.

LITERATURA CITADA

1. Radke, C. J., J. M. Prausnitz, "Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Liquid Solutions". *AIChE Journal* 18 (1972): 761-768.
2. Suzuki Y., J. Takeuchi, "Effect of pH on Adsorption Equilibria for a few Systems of Aqueous Dissolved Single or Binary Organic Weak Electrolytes and Activated Carbón". *Journal of Chemical Engineering of Japan* 19. No.4 (1986): 306-312.

3. Patrykiewicz, A., "Orientational Effects in Adsorption. I: An Ideal Localized Monolayer of Diatomic Molecules". *Thin Solid F1* 137 (1986): 363-374.
4. ———, "Orientational Effects in Adsorption. II: A Mean-Field Treatment of Localized Monolayers of Diatomic Molecules on Crystalline Solids". *Thin Solid Films* 143 (1986): 97-107.
5. Ferro-García, M. A.; J. Rivera-Utrilla; I. Bautista-Toledo M. D. Mingorance. "Removal of Lead From Water by Activated Carbons", *Carbón* 28 (1990): 545-552.
6. Rivera-Utrilla, J.; M. A. Ferro-García, "Effect of Carbon-Oxygen and Carbon-Nitrogen Surface Complexes on the adsorption of cations by Activated Carbons", *Adsorption Science & Technology* 3, (1986): 293-302.
7. Underhill, D. W.; D. C. Dicello; L. A. Scaglia; J. A. Watson, "Factors Affecting the Adsorption of Xenon on Activated Carbon", *Nuclear Science & Engineering* 93, (1986): 411-414.
8. Bhatia, S. K.; A. Kalam; H. S. Joglekar; J. B. Joshi, "Effective Diffusivity of Fenol in Activated Carbon", *Chemical Engineering Communications* 98, (1990): 139-154.
9. Nakahara, T., "Calculation of Adsorption Equilibria for the Binary Gaseous Mixtures on a Heterogeneous Surface", *Chemical Engineering Science* 41 No.8 (1986): 2093-2098.
10. Radke, C. J.; J. M. Prausnitz, ob. cit.
11. Yen, C. Y.; P. C. Singer, "Competitive Adsorption of Phenols on Activated Carbón", *Journal of Environmental Engineering* 110, No.5 (1984): 976-989.
12. Baldauf, G.; B. Frick; H. Sontheimer, "Berechnung Des Sorptions-Verhaltens von Gemischen", *Vom Wasser* 49 (1977): 315-330.
13. Pirbazari, M.; W. J. Neber Jr., "Removal of Dieldrin From Water By Activated Carbón", *Journal of Environmental Engineering* 110, No.3 (1984): 656-669.
14. Elabd, H.; W. A. Jury, "Spatial Variability of Pesticide Adsorption Parameters", *Environmental Sci. & Technology* 20 No.3 (1986): 256-260.
15. Lee, C. Y.; A. L. Hines, "Adsorption of Glutaric, Adipic and Pimelic Acids on Activated Carbon", *Journal of Chemical Engineering Data* 32 (1987): 395-397.