
Obtención de materiales porosos a partir de huesos de pollo y porcino para la adsorción de 2,4-dinitrofenol

Yesid Sneider Murillo ¹, Liliana Giraldo ¹ and Juan Carlos Moreno ²

¹ Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Carrera 30 No 45-03, Bogotá Colombia. ² Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Carrera 1 este No 18A-10, Bogotá, Colombia

Porous materials obtained from chicken and pork bones for the adsorption of 2,4-dinitrophenol

Obtenció de materials porosos a partir d'ossos de pollastre i porcí per l'adsorció de 2,4-dinitrofenol

Recibido: 8 de noviembre de 2011; revisado: 28 de febrero de 2012; aceptado: 5 de marzo de 2012

RESUMEN

Se obtienen materiales porosos a partir de huesos de porcino y de pollo por tratamiento térmico en atmósferas de nitrógeno y dióxido de carbono; los sólidos obtenidos presentan valores de área superficial entre 81 y 127 m²g⁻¹ y son mesoporosos que los hace útiles para la adsorción en fase líquida, particularmente cuando los adsorbatos poseen dimensiones moleculares elevadas.

Se realizan análisis de difracción de rayos X a los sólidos porosos que indican que están compuestos por hidroxiapatita y que la fracción de fase cristalina aumenta con los tratamientos térmicos; se determinan la acidez y basicidad de los sólidos con valores mayores para la basicidad. Se determinan isoterma de adsorción de 2,4 dinitro fenol, DNP, sobre los sólidos con valores entre 11,76 y 17,95 mg g⁻¹, que se ajustan al modelo de Langmuir y que presenta los valores más altos para los sólidos que se obtienen en atmósfera de CO₂.

Palabras clave: sólidos porosos de huesos de porcino y de pollo, adsorción de 2,4 dinitro fenol, hidroxiapatita

SUMMARY

Porous materials are obtained from pig and chicken bones by thermal treatment in nitrogen and carbon dioxide atmospheres; the solids obtained present values of surface area between 81 and 127 m²g⁻¹ and are mesoporous that makes them useful for the adsorption in liquid phase particularly when the adsorbates possess high molecular dimensions.

The diffraction of X-rays analyses are realize at the solid porous that indicate are composed for hydroxyapatite and that the crystalline phase fraction increases with the ther-

mal treatments; the acidity and basicity of the solid are determined with major values for the basicity.

The 2,4 dinitro phenol, DNP, adsorption isotherms are determined on the solid with values between 11,76 and 17,95 mg g⁻¹, that adjust to the Langmuir model and that presents the highest values for the solid that are obtained in CO₂ atmosphere.

Key words: porous solids of porcine and chicken bones, 2,4 dinitro phenol adsorption, hydroxiapatite

RESUM

S'obtenen materials porosos a partir d'ossos de porcí i de pollastre per tractament tèrmic en atmosferes de nitrogen i diòxid de carboni; els sòlids obtinguts presenten valors d'àrea superficial entre 81 i 127 m²g⁻¹ i són mesoporosos, propietat que els fa útils per a la adsorció en fase líquida, particularment quan els adsorbats posseeixen dimensions moleculares elevades.

Es realitzen anàlisis de difracció de raigs X als sòlids porosos que indiquen que estan compostos per hidroxiapatita i que la fracció de fase cristal·lina augmenta amb els tractaments tèrmics; es determinen l'acidesa i la basicitat dels sòlids amb valors més elevats per a la basicitat.

Es determinen les isoterms d'adsorció de 2,4 dinitrofenol, DNP, sobre els sòlids amb valors entre 11,76 i 17,95 mg g⁻¹, que s'ajusten al model de Langmuir i que presenten els valors més alts per als sòlids que s'obtenen en atmosfera de CO₂.

Paraules clau: sòlids porosos d'ossos de porcí i de pollastre, adsorció de 2,4 dinitrofenol, hidroxiapatita

INTRODUCCION

Los nitrofenoles y sus derivados son liberados al medio ambiente por su uso en: pesticidas, minería, fundición, refineries y síntesis de colorantes⁽¹⁾. Nijoma et al.⁽²⁾ encontró que los nitrofenoles pueden ser liberados al medio ambiente por fuentes móviles, o como resultado de la reacción fotoquímica entre el benceno y los NOx en ambientes contaminados. Por esta razón, los nitrofenoles se encuentran como contaminantes en aguas residuales, ríos, aguas subterráneas, suelos y en la atmósfera⁽³⁾.

Los nitrofenoles son altamente tóxicos para los seres humanos y la vida acuática, debido a que genera un aumento en la demanda de oxígeno en las aguas contaminadas^(4,5). Estos nitrofenoles son resistentes al tratamiento biológico por su alta toxicidad, por ejemplo el 2,4-dinitrofenol, DNP, es considerado como la sustancia más tóxica del grupo y su tratamiento biológico está limitado, porque este interfiere con la respiración bacteriana inhibiendo el tratamiento⁽⁶⁾. Por lo tanto, se han buscado diferentes métodos en la biodegradación de estos compuestos mediante vía anaerobia y aerobia⁽⁶⁻¹²⁾. Se ha encontrado un tipo de bacteria que utiliza el DNP como fuente de carbono y nitrógeno, aunque este método requiere de un control complejo y estricto porque genera un exceso de lodo^(13,14). Entonces, se ha propuesto como método alternativo la adsorción de DNP de fase acuosa sobre materiales porosos.

Se han reportado diferentes estudios de adsorción de DNP sobre carbón activado (granular y tela) y carbonizado de hueso bovino⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. Este último, ha recibido atención de la industria de tratamientos de aguas residuales por su versatilidad adsorbente y bajo costo.

El carbonizado de hueso es conocido como carbón animal o bone black, es un material granular producido por la calcinación de huesos animales en ausencia de aire, que a diferencia de otros adsorbentes carbonosos, este contiene aproximadamente un 10 % de carbono (C) en peso, el restante comprende principalmente hidroxapatita (HAP) y carbonato de calcio⁽¹⁸⁾. En resumen, la contaminación producida por sustancias tóxicas como el DNP en fuentes hídricas constituye un problema ambiental, así como el aumento en la demanda de productos cárnicos han generado la acumulación de subproductos como los huesos. Por esta razón, el uso de estos subproductos en la síntesis de materiales adsorbentes, permite dar una solución a la gestión del manejo de subproductos en industrias cárnicas para la eliminación de contaminantes. En este estudio, se realiza una comparación en las propiedades fisicoquímicas de cuatro carbonizados preparados a partir de huesos de porcino y huesos de pollo en atmósfera de N₂ o de CO₂ y su influencia en la adsorción de DNP desde solución acuosa.

MATERIALES Y METODOS

Preparación de los materiales porosos

Se cuatros preparan sólidos porosos a partir de huesos de porcino, que se tratan en atmósfera de N₂ y de CO₂ y de huesos de pollo, que igualmente se tratan en las dos atmósferas. Los huesos de porcino y de pollo se recolectaron en las tiendas frigoríficas. Estos se limpian manualmente para eliminar parte de la grasa y carne, se cortan en piezas de aproximadamente 4-10 cm. Posteriormente, se realizan varios lavados con agua a ebullición para eliminar el exceso de grasa y se transfieren a una estufa a una

temperatura de 80 °C durante 24 h. Una vez los trozos de huesos (porcino y pollo) están secos, se parten y muelen a un tamaño de partícula de 2 mm; cada material se divide en dos porciones que se tratan térmicamente en atmósfera de N₂ o de CO₂, este proceso se lleva a cabo en un reactor tubular de lecho fijo desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 3 °C min⁻¹ y un flujo de N₂ de 60 cm³ min⁻¹.

Caracterización de los carbonizados de hueso

Se realizó el análisis de descomposición térmica en un equipo TG-DSC Netzsch STA 409 PC, para cada precursor en atmósfera de N₂ y de CO₂. Se pesan alrededor de 80 mg de precursor que se colocan en un crisol de alúmina y se inicia el calentamiento a una velocidad de 3 °C min⁻¹ y un flujo de gas de 60 mL min⁻¹, hasta una temperatura final de 800 °C. Los espectros infrarrojo se determinaron en un espectrofotómetro Thermo-Nicolet Nexus FT-IR. Los espectros se registran en la región entre 4000 y 400 cm⁻¹, usando bromuro de potasio para la técnica de obtención de pastillas del material, las cuales se prepararon en relación de 1 mg de sólido/15 mg KBr.

Las propiedades texturales de los carbonizados, área superficial y tamaño de poro, son evaluadas por adsorción física de nitrógeno a 77 K en un equipo automático Autosorb 3B, Quantachrome Co., las muestras son desgasificadas a 250 °C durante 24 h.

Los carbonizados fueron macerados hasta obtener un polvo fino antes de realizar las mediciones de difracción de rayos X. El polvo se coloca en un soporte para medir el espectro de rayos X, los datos se toman de 5° <2θ <80° a una velocidad de 0.1° (2θ) por minuto. Este análisis se lleva a cabo en un equipo Rigaku MiniFlex.

Se determinan la acidez y la basicidad total de los materiales carbonizados por el método de Boehm⁽¹⁹⁾. Se pesa 0,200 g de cada sólido que se coloca en un frasco de vidrio con tapa esmerilada con 20,0 mL de NaOH, 0,1 M y otra muestra se coloca en otro recipiente con 20,0 mL de HCl, 0,1 M. Las soluciones permanecen con agitación y a temperatura constante de 25,0 °C, durante 48 horas. Se titulan alícuotas de 10 mL con la solución estándar de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico según sea el caso, midiendo durante la titulación el pH de la solución con un pH meter CG 840B Schott. El punto de carga cero (PCC) se determinó por la metodología propuesta por Babic⁽²⁰⁾, se colocan 0,2 g de carbonizado en frascos con 40 mL de 0,01 N de KCl durante 24 h a diferentes valores de pH, los cuales se obtienen por la adición de KOH o HCl de 0,1 M y manteniendo la fuerza iónica constante.

Adsorción-desorción del DNP

Para determinar la concentración del DNP en solución se realizan curvas de calibración de absorbancia en función de la concentración a una longitud de onda de 354 nm. en un espectrofotómetro UV-VIS Milton Roy Co. Spectronic Genesys SN. Para determinar la isoterma de adsorción del compuesto se colocan 500 mg del sólido, en frascos de vidrio y 50 mL de soluciones acuosas de 2,4-dinitrofenol de 50, 100, 150, 200, 500 y 600 mg L⁻¹. Las muestras se agitan mecánicamente y se mantienen a una temperatura de 25 °C, durante un periodo de 30 horas hasta que se alcance el equilibrio y se determina la concentración. La desorción se realizó tomando los carbonizados después de llevar a cabo el proceso de adsorción, estos fueron secados al aire durante un día y sometidos a un lavado con agua en agitación durante 8 días. Posteriormente, la concentración de DNP fue determinada por espectrofotometría UV-VIS.

RESULTS AND DISCUSSION

Propiedades fisicoquímicas de los carbonizados de huesos. Análisis térmico.

En la Figura 1, se muestran los TGA/DTG para los huesos de porcino bajo dos atmósferas: N_2 y CO_2 , en las curvas se observan 3 procesos de pérdida de peso. La pérdida inicial está relacionada con la eliminación de humedad. En el segundo paso, hay una reducción de masa que está asociado con descomposición de sustancias orgánicas y por último se observa una menor pérdida de peso atribuida a la descomposición de carbonatos.

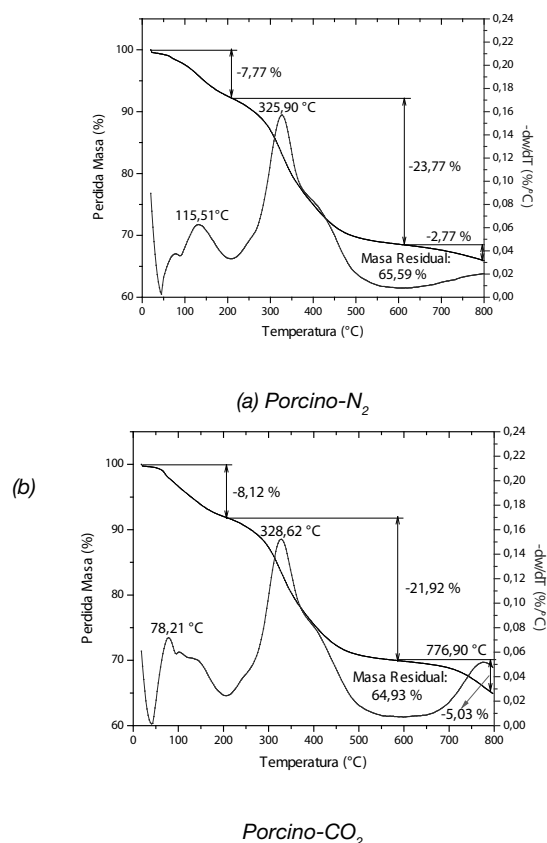


Figure 1. TGA/DTG para los diferentes carbonizados

Sin embargo, el efecto que tiene la atmósfera de CO_2 bajo la cual se realiza la carbonización denota un aumento en la pérdida de masa en el tercer proceso, comparando con la curva que se obtiene en atmósfera de N_2 , esto se debe a la reacción que se produce entre el gas y los átomos de carbono más reactivos los cuales son eliminados como monóxido de carbono.

Análisis de rayos x

En las Figuras 2 y 3 se presentan los espectros de difracción de rayos x para los huesos de porcino y pollo y los carbonizados que se obtienen a las dos atmósferas del estudio. Las muestras se analizan por medio de difracción de rayos x, DRX, y se han encontrado en los patrones de DRX de Hidroxiapatita (HAP), que a medida que disminuye la intensidad de los picos disminuye su contenido e incrementa la fase amorfa. Estos picos se encuentran alrededor de 25-35° 2θ grados en donde se observan la intensidad de las tres líneas más fuertes del plano reticular (211), (112) y (300) ⁽²¹⁾.

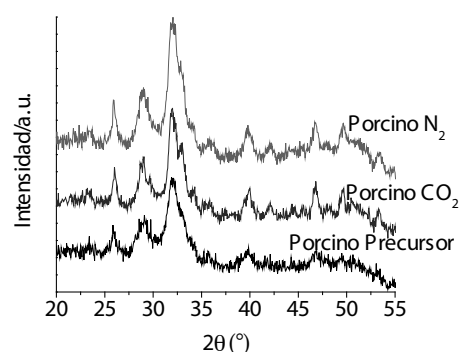


Figura 2. DRX hueso de porcino y carbonizados

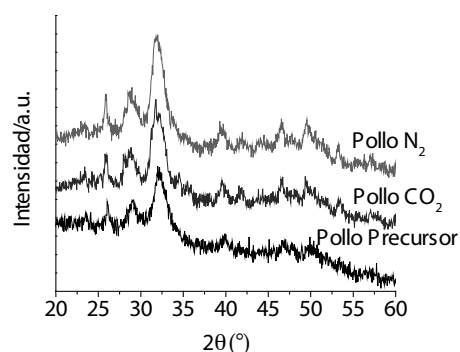


Figura 3. DRX hueso de pollo y carbonizados

Los DRX de las muestras carbonizadas muestran que la HAP es la principal fase cristalina, mientras que un fondo intenso está asociado con la presencia de colágeno y otros compuestos orgánicos. El grado de cristalinidad (X_c) de la Hidroxiapatita se determinó por el método reportado por Landi et al ⁽²²⁾, usando la ecuación (1):

$$X_c = 1 - \frac{V_{112/300}}{I_{300}} \quad (1)$$

Donde I_{300} es la intensidad del pico de difracción (300) y $V_{112/300}$ es la intensidad del hueco entre los picos de difracción (112) y (300), las cuales desaparecen en muestras no cristalinas como se observa en los precursores. Los valores X_c de las muestras se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Fracción de la fase cristalina presente en los precursores y los carbonizados

	Porcino	Pollo
X_c Precursor	0,16	0,17
X_c N_2	0,35	0,20
X_c CO_2	0,36	0,31

Con los valores obtenidos, se observa que en la carbonización bajo las dos atmósferas hay un aumento de la cristalinidad comparada con el precursor (Figuras 2 y 3). Sin embargo, los resultados obtenidos en atmósfera de N_2 con respecto al de CO_2 se observa que en esta última hay un aumento de la cristalinidad debido a que se retira carbono y carbonatos de la matriz dejando limpia la superficie de la HAP.

Propiedades texturales

Las propiedades texturales dependen de diferentes variables tales como: precursor, atmósfera de carbonización, temperatura y velocidad de calentamiento. En la Tabla 2

se presentan las propiedades de la superficie obtenidas a partir de las isoterms de nitrógeno de los sólidos. Se observó para el tratamiento térmico con CO₂ para el precursor de porcino un aumento en el área superficial aparente que correlaciona con el aumento en el volumen de poro y una disminución cuando se realiza el tratamiento en atmósfera de N₂. No obstante, con el tratamiento térmico en CO₂ para el precursor pollo se obtuvo una disminución del área y un aumento en el volumen de poro que puede estar relacionado con la microporosidad estrecha.

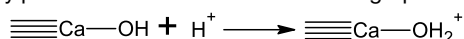
Tabla 2. Textural parameters of bone char

	Porcino N ₂	Porcino CO ₂	Pollo N ₂	Pollo CO ₂
Specific surface area (m ² /g)	104	114	127	81
Pore Volume (cm ³ /g)	0,228	0,237	0,270	1,417
Average pore diameter (nm)	3,7	3,6	3,6	3,6

Química superficial

La química superficial está determinada por la concentración de sitios ácidos y básicos que se muestran en la Tabla 3, la magnitud de estos sitios varía dependiendo de las condiciones bajo las cuales se realiza la carbonización, cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno se obtienen resultados similares a los reportado en otros trabajos (23). Sin embargo, cuando el tratamiento térmico se realiza en atmósfera de CO₂ se observa una pequeña disminución de la concentración de los sitios básicos y una pérdida de los sitios ácidos.

Los sitios ácidos y básicos dependen de la composición química del carbonizado y están formados generalmente por: la protonación y desprotonación de grupos hidroxilos de la superficie de la HAP, grupos oxigenados unidos al carbono que también pueden ser protonados y desprotonados y el porcentaje de carbonato presente en la matriz. Estos resultados obtenidos correlacionan con los análisis de TGA y DRX en donde se observa que en atmósfera de nitrógeno se conserva la fase carbonosa y los carbonatos presentes en la matriz, mientras que en atmósfera de CO₂ se remueve la fase carbonosa lo que se ve reflejado en la pérdida de grupos ácidos y la descomposición de carbonatos y parte de HAP en la disminución de grupos básicos.



Los resultados evidencian que la acidez disminuye cuando los carbonizados se obtienen en atmósfera de CO₂, el cual está asociado con la pérdida de peso del tercer proceso, que se muestra en los TGA de la Figura 1, en donde se lleva a cabo la remoción de la fase carbonosa. La acidez se debe a que en dicha fase durante el proceso de obtención de los carbonizados puede quimisorber grupos oxigenados, de esta manera cuando se elimina dicha fase se evita la formación de acidez.

Los puntos de carga cero (pH_{PZC}) se muestran en la Tabla 3, estos cambian dependiendo del precursor y la atmósfera bajo la cual se lleva a cabo la carbonización. Los pH_{PZC} para los carbonizados en atmósfera de nitrógeno son mayores debido a que se conserva en la matriz el contenido de carbonatos, mientras que en atmósfera de CO₂ se permite la descomposición de estos grupos disminuyendo el pH_{PZC} que está relacionado con la química superficial que se muestra en la tabla 4.

Table 3. Properties of chemical surface of bones and bones char

Precursor	pH _{PZC}	Acidez total (meq/g)	Basicidad Total (meq/g)
Porcino N ₂	8,4	0,19	0,50
Porcino CO ₂	7,8	0,02	0,39
Pollo N ₂	7,7	0,26	0,47
Pollo CO ₂	7,5	0,04	0,35

Isotermas de Adsorción de DNP

En la Figura 4 se muestran las isotermas de adsorción de 2,4 dinitro fenol en los carbonizados de hueso preparados en las dos atmósferas de trabajo.

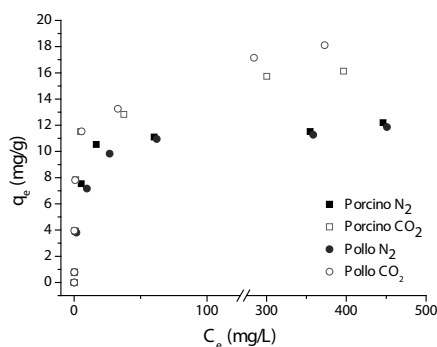


Figura 4. Isotermas de adsorción de DNP en los carbonizados

Se observa que los carbonizados de los huesos que se han tratado térmicamente en atmósfera de CO₂ presentan mayor adsorción de DNP que los que se prepararon en N₂. Los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich son usados para ajustar los datos experimentales de adsorción en el equilibrio de DNP en los carbonizados. Estos modelos están representados matemáticamente como se muestra en la tabla 4: Donde C_e (mg L⁻¹) es la concentración de DNP en el equilibrio, b (L mg⁻¹) y q_m (mg g⁻¹) son las constantes de Langmuir relacionadas con la energía de adsorción y máxima capacidad de adsorción, respectivamente; kf (mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹) y 1/n son las constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad de adsorción e intensidad respectivamente; y q_e (mg g⁻¹) es la masa de DNP adsorbido por masa de adsorbente. La isoterma de Langmuir es ampliamente usada en la adsorción de contaminantes desde solución y está basada en varios supuestos: (i) la adsorción ocurre en sitios homogéneos específicos (ii) el adsorbente tiene una capacidad finita para el adsorbato (iii) todos los sitios son idénticos y energéticamente equivalentes (el adsorbente es estructuralmente homogéneo). La isoterma de Freundlich se aplica en la adsorción en superficies heterogéneas, y tiene como supuestos: (i) interacción entre moléculas adsorbidas, (ii) la energía de adsorción disminuye exponencialmente. El parámetro 1/n es una medida de la heterogeneidad de la superficie y n es una medida de la desviación de la linealidad de la adsorción dicho valor indica el grado de no linealidad entre la concentración de la solución y la adsorción como se muestra: si n es igual a la unidad, la adsorción es lineal; si el valor es menor de la unidad indica que el proceso de adsorción es químico; si el valor es mayor de la unidad muestra un proceso de adsorción de carácter físico.

Las constantes de estas isotermas fueron evaluadas mediante un ajuste de mínimos cuadrados sobre la base de un algoritmo de optimización asociado con la mejor curva de ajuste, esta desviación para el modelo de Freundlich fue del 60 % lo que muestra que los supuestos de este

Tabla 4. Modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich

Isoterma	Ecuación	Forma Lineal	Gráfica
Langmuir	$q_e = \frac{q_m * b * C_e}{1 + b * C_e}$ $q_e = \frac{q_m * b * C_e}{1 + b * C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{C_e}{q_e} \text{ vs. } C_e$
Freundlich	$q_e = k_f * C_e^{1/n}$ $q_e = k_f * C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e \text{ vs. } \ln C_e$

Tabla 5. Parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para la adsorción de DNP en los carbonizados de hueso

Precursor	Langmuir			Freundlich		
	qm (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R ²	Kf (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	R ²
Porcino N ₂	12,02	0,32	0,9989	0,32	1,39	0,9655
Porcino CO ₂	16,10	0,31	0,9995	0,23	1,38	0,9392
Pollo N ₂	11,76	0,20	0,9991	0,42	1,47	0,9572
Pollo CO ₂	17,95	0,25	0,9985	0,21	1,37	0,9428

modelo no se ajustan al comportamiento observado en la adsorción de DNP sobre carbonizado de hueso. Los modelos fueron aplicados a los datos experimentales de adsorción en el equilibrio, donde los porcentajes de desviación son mayores para la Isoterma de Freundlich (59,29- 83,69) y menores para la Isoterma de Langmuir (10,73-35,02). El modelo de Langmuir se asumió como el mejor modelo debido a que tiene los mejores coeficientes de correlación R² como se observa en la Tabla 5, lo que se denota en la gráfica en donde los puntos experimentales exhiben un comportamiento asintótico que es típico de este modelo. Aunque se ha encontrado en otros trabajos (24,26) que este tipo de materiales ajustan mejor al modelo de Freundlich, es importante señalar que las condiciones bajo las cuales se lleva el tratamiento térmico son determinantes en el tipo de sólido que se obtiene. En este caso, la velocidad de calentamiento con la cual se llevo el tratamiento térmico permite obtener un sólido homogéneo debido a que se retira organizadamente los constituyentes de la matriz. Los resultados obtenidos para la cantidad máxima adsorbida de DNP, por el modelo de Langmuir, muestran que hay una correlación entre esta y la química superficial, es decir los carbonizados obtenidos en atmósfera de CO₂ a los cuales se les ha removido la acidez presentan un aumento en la adsorción del adsorbato. Se conoce que la adsorción se produce debido a que se favorecen determinadas interacciones que generan un cambio en el comportamiento del sistema, la cantidad adsorbida se ve afectada entonces por la presencia de grupos superficiales, específicamente al disminuir los grupos ácidos la cantidad adsorbida aumenta, dado que se interfieren menos con los electrones π de las capas gráficas de la superficie del carbonizado *Desorción de DNP*. La desorción es un proceso importante ya que permite la regeneración del adsorbente logrando que el proceso de adsorción sea de bajo costo. En las gráficas se observa que a medida que aumenta la concentración el porcentaje de adsorción disminuye esto debido a que se satura de adsorbato el adsorbente. No obstante, se observa diferencias en los carbonizados de un mismo precursor pero obtenidos bajo atmosfera diferente. Para el caso del Porcino se observa un mayor porcentaje de adsorción para el carbonizado obtenido en atmosfera de CO₂, sin embargo la desorción aumenta para el carboni-

zado obtenido en atmosfera de N₂ estos resultados son similares con el carbonizado de pollo. Los resultados obtenidos muestran que la adsorción de DNP es: Pollo CO₂ > Pollo N₂ > Cerdo CO₂ > Cerdo N₂.

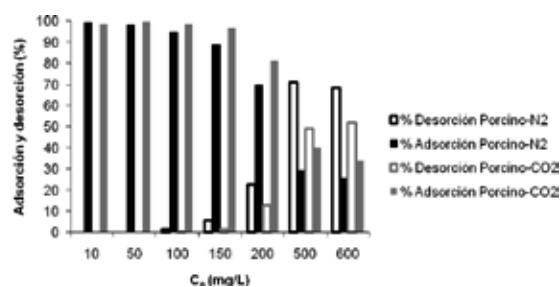


Figura 5. Adsorción-Desorción de DNP en carbonizados de hueso de porcino

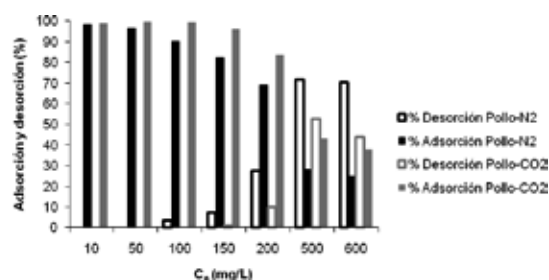


Figura 6. Adsorción-Desorción de DNP en carbonizados de hueso de pollo

CONCLUSIONES

Esta investigación demuestra que un subproducto de las industrias cárnicas, pueda ser utilizado como material precursor para la síntesis de sólidos adsorbentes de compuestos orgánicos como el DNP. Los huesos de porcino y pollo fueron sometidos a tratamiento térmico en dos atmosferas (N₂ y CO₂) para evaluar el precursor y atmosfera optima para la adsorción de DNP. La caracterización fisicoquímica obtenida de carbonizados muestran que dependiendo de la atmosfera bajo la cual se realice el tratamiento térmico se puede mantener

la fase carbonosa (atmosfera de N₂) o aumentar la fase inorgánica de HAP (atmosfera de CO₂) variables que afectan la química superficial del sólido y el mecanismo de adsorción y desorción de DNP. En este sentido, los sólidos obtenidos en atmosfera de N₂ muestran en su química superficial valores de acidez y basicidad similares a los obtenidos en otros trabajos. No obstante, cuando el sólido se somete a tratamiento en atmosfera de CO₂ se observa una pérdida de acidez y una disminución de la basicidad lo que implica una disminución en el punto de carga cero. En las propiedades texturales se observa una disminución en el área superficial aparente en atmosfera de CO₂, adicionalmente por DRX y FTIR se encontró un aumento en la cristalinidad debido a que se elimina la fase carbonosa de la superficie de la HAP. Los carbonizados de hueso obtenidos bajo ambas atmosferas muestran una buena capacidad de adsorción de DNP, la isoterma de Langmuir ajusta adecuadamente a los datos experimentales obtenidos. Las capacidades máximas de adsorción aumentan en el siguiente orden Pollo N₂ (11.756 mg/g) < Porcino N₂ (12.02 mg/g) < Porcino CO₂ (12.02 mg/g) < Pollo CO₂ (17.95 mg/g) esto indica que el tratamiento térmico en CO₂ para ambos precursores mejora la adsorción de DNP y están correlacionadas con el aumento en el volumen de poro. Los estudios de desorción muestran que los carbonizados obtenidos en atmosfera de N₂ desorben la mayor cantidad de DNP, en comparación con los obtenidos por CO₂.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de Los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo establecido los departamentos de Química de ambas Universidades.

BIBLIOGRAFÍA

- Overcash, M.R.; Weber, J.B.; Miles, M.L. Behavior of organic priority pollutants in the terrestrial system: di-n-butyl phthalate ester, toluene, and 2,4 dinitrophenol. Water Resources Research Institute of the University of North Carolina, USA. 1982. pp. 94.
- Nojima, K.; Kwaguchi, T.; Kanno, S.; Hirobe, M. Studies on photochemical reaction of air pollutants. *Chemosphere*. **31**, 1047-1051 (1983)
- Leuenberger, C.; Czuczwa, J.; Tremp, J.; Giger, W. Nitrated phenols in rain: atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants. *Chemosphere*. **17**, 511-515 (1988)
- Su-Hsia, L.; Ruey-Shin, J. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *J. Environ. Man.* **90**, 1336-1349 (2009)
- Tae Young, K.; Seung Jai, K.; Sung Young, C. Effect of pH on adsorption of 2,4-dinitrophenol onto an activated carbon. *Korean J. Chem. Eng.* **18**, 755-762 (2001).
- Gemini, V.L.; Gallego, A.; Tripodi, V.; Corach, V.; Planes E.I.; Korol, S.E. Microbial degradation and detoxification of 2,4-dinitrophenol in aerobic and anoxic processes. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **60**, 226-230 (2007)
- Zonglian, S.; Mengchun, G.; Chunji, J.; Youyuan, C.; Jian wei, Y. Toxicity and biodegradation of 2,4-dinitrophenol and 3-nitrophenol in anaerobic systems. *Process Biochem.* **40**, 3017-3024 (2005)
- Haghigui-Podeh, M.; Bhattacharya, S. Fate and toxic effects of nitrophenols on anaerobic treatment systems. *Water Sci. Technol.* **34**, 345-350 (1996)
- Shen, J.; He, R.; Yu, H.; Wang, L.; Zhang, J.; Sun, X.; Li, J.; Han, W.; Xu, L. Biodegradation of 2,4,6 trinitrophenol (picric acid) in a biological aerated filter (BAF). *Bioresource Technology*, **100**, 1922-1930 (2009)
- Peres, C.M.; Agathos, S.N. Biodegradation of nitroaromatic pollutants: from pathways to remediation, *Biotech. Annual Review*, **6**, 197-220 (2000)
- Massalha, N.; Basheer, S.; Sabbah, I. Effect of adsorption and bead size of immobilized biomass on the rate of biodegradation of phenol at high concentration levels, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 6820-6824 (2007)
- Indu, N.; Jayachandran, C.K.; Shashidhar, S. Biodegradation of phenol, *African Journal of Biotechnology*, **7**, 4951-4958 (2008)
- Blasco, R.; Moore, E.; Wray, V.; Pieper, D.; Timmis, K.; Castillo, F. 3-Nitroadipate, a metabolic intermediate for mineralization of 2,4-Dinitrophenol by a new strain of a Rhodococcus species. *J. Bacteriol.* **181**, 149-152 (1999)
- Ebert, S.; Rieger, P.; Knackmuss, H. Function of coenzyme F420 in aerobic catabolism of 2,4,6-trinitrophenol and 2,4-dinitrophenol by Nocardioideis simplex FJ12-1A. *J. Bacteriol.* **181**, 2669-2674 (1999)
- Liu, Q.; Zheng, T.; Wang, P.; Jiang, J.; Li, N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem. Engineering Journal*, **157**, 348-356 (2010)
- Vasiljevic, T.; Spasojevic, J.; Bacic, M.; Onjia, A.; Lausevic, M. Adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol on activated carbon cloth: The influence of sorbent surface acidity and pH. *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 1061-1075 (2006)
- Murillo, Y.S.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. Characterization of the adsorption of 2,4-dinitrophenol from aqueous solution onto bovine char by immersion calorimetry. *Adsorpt. Sci. Technol.*, **8-9**, 789-796 (2010)
- Mwaniki, D.L. Fluoride sorption characteristics of different grades of bone charcoal, base don batch tests. *J. Dent. Res.* **71**, 1310-1315 (1992)
- Boehm, H. P. Surfaces oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, **40**, 145-149 (2002)
- Babic, B.M.; Milonjic, S.K.; Polivina, M.J.; Kaludierovic, B.V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, **37**, 477-481 (1999).
- Chang, C.; Jingqi, H.; Jiyu, X.; Chuanxian, D. Study on crystallization kinetics of plasma sprayed hydroxyapatite coating. *Ceram. Int.* **25**, 479-483 (1999)
- Landi, E.; Tampieri, A.; Celotti, G.; Sprio, S. Densification behavior and mechanisms of synthetic hydroxyapatites, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 2377-2387 (2000).
- Medellin, A.; Leyva, R.; Ocampo, R.; García de la Cruz, R.F.; Aragón, A.; Martínez, J.M.; Guerrero, R.M.; Fuentes, L. Adsorption of fluoride from water solution on bone char, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 9205-9212 (2007)
- Moreno-Piraján, J.C.; Navarrete, L.; Giraldo, L.; García, V. Adsorption of Phenol and 3-Chlorophenol on Activated Carbons using Immersion Calorimetry, *Información Tecnológica*, **18**, 71-80 (2007)
- Oke, I.A.; Olarinoye, N.O.; Adewusi, S.R.A. Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell. *Adsorption*, **14**, 73-83 (2008)
- Senturk, H.; Ozdes, D.; Gundogdu, A.; Duran, C.; Soylak, M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *J. Hazard. Mater.* **172**, 353-362 (2009)