
Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO_3 y H_2O_2 sobre la remoción de Cadmio (II) en solución acuosa

Paola Rodríguez Estupiñán¹, Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno-Piraján²

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Ciudad Universitaria, Carrera 30 No. 45-03. Bogotá, Colombia.

²Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría, Universidad de los Andes. Carrera 1 No. 18^a-12 Bogotá, Colombia.

Surface chemistry activated carbons modification. Effect of oxidation with HNO_3 and H_2O_2 solutions on the elimination of cadmium (II) in aqueous solution

Modificació de la química superficial de carbons activats. Efecte de l'oxidació amb solucions de HNO_3 i H_2O_2 sobre l'eliminació Cadmi (II) en solució aquosa

Recibido: 05/11/2012; revisado: 21/03/2013; aceptado: 18 de abril de 2013

RESUMEN

Se estudió el efecto de la modificación en la química superficial de un carbón activado granular, CAG, por oxidación con ácido nítrico, CAG-N, y peróxido de hidrogeno, CAG-P en la adsorción de iones cadmio desde una solución acuosa. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas; la química superficial fue evaluada por determinaciones de acidez y basicidad total, punto de carga cero y espectroscopia IR, que muestran el efecto del agente oxidante. Los parámetros texturales, como área superficial BET y volúmenes de poro se evaluaron mediante adsorción de gases. Los valores de área superficial BET de los sólidos se encuentran entre 816 y 876 m^2g^{-1} , adicionalmente se determinaron las entalpías de inmersión de los carbones activados en agua y tetracloruro de carbono.

Los resultados experimentales de la adsorción del Cd(II) desde la solución acuosa fueron ajustados a los modelos de Freundlich y Langmuir y se encontró el mejor ajuste para este último. Los valores de la capacidad de adsorción determinadas por el modelo de Langmuir están entre 2,61 y 105 mgg^{-1} , lo que indica que la capacidad de adsorción depende en gran medida de la química superficial del sólido.

Palabras clave: carbón activado granular, química superficial, grupos funcionales, entalpía de inmersión, iones Cd (II).

SUMMARY

The effect of chemical modification on the surface of a granular activated carbon, CAG, by oxidation with ni-

tric acid, CAG-N, and hydrogen peroxide, CAG-P in the adsorption of cadmium ions from aqueous solution was studied. The samples were characterized by several techniques, the surface chemistry was evaluated by measurements of acidity and basicity total point of zero charge and IR spectroscopy, showing the effect of the oxidizing agent. Textural parameters such as BET surface area and pore volumes were assessed by gas adsorption. The BET surface area values of the solids are between 816 and 876 m^2g^{-1} , additionally enthalpies were determined by immersion in water activated carbons and carbon tetrachloride. The experimental results of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution were fitted to the Langmuir and Freundlich models and found the best fit for the latter. The values of the adsorption capacity determined by the Langmuir model are between 2.61 and 105 mgg^{-1} , which indicates that the adsorption capacity depends largely on the chemistry of the solid surface.

Key words: granular activated carbon, surface chemical functional groups, immersion enthalpy, Cd(II) ion.

RESUM

Es va estudiar l'efecte de la modificació en la química superficial d'un carbó activat granular, CAG, per oxidació amb àcid nítric, CAG-N, i peròxid d'hidrogen, CAG-P en l'adsorció d'ions cadmi des d'una solució aquosa. Les mostres obtingudes van ser caracteritzades amb diferents tècniques, la química superficial va ser avaluada per determinacions d'acidesa i basicitat total, punt de càrrega zero i espectroscòpia IR, que mostren l'efecte de l'agent oxidant. Els paràmetres texturals, com l'àrea superficial BET i els volums de porus, es van avaluar mitjançant adsorció

de gases. Els valors d'àrea superficial BET dels sòlids es troben entre 816 i 876 m²g⁻¹, addicionalment es van determinar les entalpies d'immersió dels carbons activats en aigua i tetraclorur de carboni.

Els resultats experimentals de l'adsorció del Cd(II) des de la solució aquosa van ser ajustats als models de Freundlich i Langmuir i es va trobar el millor ajust per el darrer. Els valors de la capacitat d'adsorció determinades pel model de Langmuir estan entre 2,61 i 105 mgg⁻¹, el que indica que la capacitat d'adsorció depèn en gran mesura de la química superficial del sòlid.

Paraules clau: carbó activat granular, química superficial, grups funcionals, entalpia d'immersió, ions Cd (II).

INTRODUCCIÓN

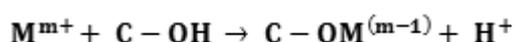
Las propiedades fisicoquímicas de los carbones activados desempeñan un papel importante sobre la capacidad de adsorción frente a distintos adsorbatos, las técnicas de modificación por tratamientos físicos o químicos permiten obtener materiales con propiedades superficiales específicas, por lo que es posible adaptar los materiales a diferentes necesidades y así desarrollar una mayor selectividad frente a los adsorbatos ⁽¹⁻³⁾. Estos tratamientos se realizan principalmente oxidando la superficie lo que produce una estructura hidrofílica con un número elevado de grupos que contienen oxígeno. Entre los reactivos que generalmente se utilizan para la modificación de los carbones activados están: HNO₃, H₂SO₄, NaClO, KMnO₄, K₂Cr₂O₇, H₂O₂ y O₃ ⁽³⁾.

La concentración de los grupos funcionales se puede modificar por tratamiento térmico en atmósfera inerte a los rangos de temperatura establecidos para la estabilidad de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de un carbón activado, y así descomponerlos selectivamente; estos ensayos permiten estudiar las interacciones de los distintos grupos con solutos como los iones metálicos, siempre y cuando se cuente con las técnicas necesarias para realizar un seguimiento de la formación y disminución de grupos específicos superficiales ⁽⁴⁾.

El cadmio es uno de los metales más tóxico en solución acuosa, aunque podría ser un elemento químico esencial necesario en muy pequeñas cantidades, pero esto no está claro. En solución en agua son varias las especies de cadmio, Cd²⁺, Cd(OH)₂, Cd(OH)₃⁻, que se forman por reacciones de disociaciones ácidas sucesivas ⁽⁵⁾.

Generalmente dentro del proceso de adsorción de iones metálicos sobre carbón activado se involucran distintos procesos, tales como: adsorción física y/o química, precipitación en la superficie, formación de complejos e intercambio iónico. Algunas de las evidencias de estos diferentes mecanismos son ^(6,7):

Al finalizar el proceso de adsorción de iones metálicos se presenta una disminución en el pH, este aumento en la concentración de los iones hidronio indica un mecanismo de intercambio iónico que podría expresarse mediante la siguiente ecuación:



La formación de complejos sobre la superficie también puede ocurrir, asumiendo el carácter anfotérico de la superficie del carbón activado.

Además, si en el sistema se presenta una alta concentración del ion metálico, los sitios activos sobre la superficie pueden saturarse y la superficie acomplejada puede ser reemplazada por la precipitación superficial, la cual involucra la formación de un nuevo sólido o la gelificación del hidróxido del metal sobre la superficie. El proceso de adsorción también puede ocurrir por la reacción de la superficie cargada negativamente y el catión sin que implique el intercambio de iones o electrones, en este proceso puede intervenir grupos de tipo neutro.

En este trabajo se modificó la química superficial de un carbón activado granular por oxidación con dos agentes oxidantes en fase líquida y se observó la variación en la capacidad de adsorción de iones cadmio desde solución acuosa, por medio de la determinación de isothermas de adsorción cuyos valores experimentales se ajustaron a varios modelos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Oxidación del Carbón Activado

A partir del material original, un carbón activado granular, se realizaron dos tratamientos químicos de oxidación con soluciones de HNO₃ 6 M y H₂O₂ 10 M, para el desarrollo de grupos superficiales oxigenados y tratamientos térmicos en atmósfera inerte, N₂, que permiten la descomposición selectiva de los grupos superficiales. De esta forma se obtienen las siguientes muestras nombradas en la Tabla 1:

Tabla 1. Descripción de las modificaciones del CAG

Nombre	Descripción
GAC	Material de partida
GAC900	GAC sometido a tratamiento térmico a 900 °C por 2 horas (1,5 °C min ⁻¹), en atmósfera inerte
GACox N	GAC oxidado químicamente con solución de HNO ₃ 6 M por 6 horas a temperatura de ebullición.
GACox P	GAC oxidado químicamente con solución de H ₂ O ₂ 10 M por 18 horas a temperatura ambiente

Los tratamientos térmicos se realizan en un horno horizontal Thermolyne con un tubo de acero inoxidable en una navecilla de cuarzo. Las temperaturas del tratamiento térmico fueron escogidas de acuerdo con las estabilidades térmicas de los grupos presentes en la superficie de las muestras.

Caracterización Textural

Los parámetros texturales, **área superficial y volumen de poros, de las muestras de carbón activado fueron evaluados por adsorción física de N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C**, el área superficial aparente y el volumen de microporo se determinaron mediante los modelos de BET y de Dubinin - Radushkevich respectivamente.

Caracterización Química

Química superficial: Titulaciones Boehm

Para determinar la cantidad de sitios ácidos y básicos de los carbones activados se sigue el método propuesto por Boehm. Se pesan muestras de 0,5 g del carbón activado y se suspenden en 50 mL de soluciones de NaOH, Na₂CO₃,

NaHCO₃ de concentración 0,1 M, y en 50 mL de solución de HCl 0,1 M, respectivamente. Las soluciones se mantienen a una temperatura de 25 °C, con agitación constante, durante cinco días. Se titulan alícuotas de 10 mL de cada una de las soluciones en contacto con el carbón activado, con las soluciones ácidas o básicas correspondientes^(8,10).

PH en el punto de carga cero

La determinación del pH en el punto de carga cero, pH_{PCC}, se evaluó mediante el método de titulación de masas^(11,12), para lo cual se pesan diferentes cantidades de carbón activado entre 0,010 y 0,600 g y se colocan en frascos de vidrio de 50 mL, se adicionan 10 mL de solución 0,1 M de NaCl. Las mezclas se mantuvieron a 25 °C y agitación constante durante 2 días, posteriormente se midió el pH de cada solución con un pHmetro CG 840B Schott.

Espectroscopia IR.

Los espectros IR fueron tomados en un equipo Nicolet Impact 410 FT-IR con una celda de reflectancia difusa. La muestra se pulverizó y se conformó una pastilla con KBr.

Determinación de entalpías de inmersión

Las entalpías de inmersión de los carbones activados en agua y tetracloruro de carbono se determinaron en un microcalorímetro de conducción de calor de construcción local con una celda en acero inoxidable de 15 mL de capacidad en la que se colocan 10 mL del solvente. Se pesa 0,100 g del carbón activado en un ampollita de vidrio que se coloca en la celda calorimétrica y se empieza a capturar el potencial eléctrico por aproximadamente 40 minutos hasta obtener una línea base estable de alrededor de 2 μV, se realiza la inmersión de la muestra, se registra el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se espera hasta que se regrese nuevamente a la línea base y se procede a realizar la calibración eléctrica⁽¹³⁻¹⁵⁾.

Determinación de la capacidad de adsorción de Cadmio (II) en solución acuosa

Las soluciones del ion Cd(II) se prepararon a partir de CdSO₄·8H₂O reactivo grado analítico marca Merk® y agua doblemente destilada. El rango de concentraciones para el estudio de adsorción del ión fue 100 a 500 mgL⁻¹. La lectura de la curva de calibración y de las soluciones de las isothermas se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, ANALYST 300. Para la curva de calibración se prepararon 100 mL de soluciones de Cd (II) de concentraciones entre 0,05 y 2,0 mgL⁻¹.

Isothermas de adsorción en solución.

Se colocaron 50 mL de cada una de las soluciones de Cd(II), en frascos de vidrio de 100 mL. Luego se agregan 0,500 g de carbón activado a la solución. A las mezclas se les ajusto el pH a 6 y se mantuvieron a temperatura constante de 25 °C durante 100 horas hasta que se alcanzó el equilibrio, agitando esporádicamente. Al finalizar el tiempo la mezcla se filtra para remover el carbón activado y se determina la concentración de Cd(II) remanente por absorción atómica.

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Caracterización textural de los carbones activados

En Figura 1, se muestran las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas para el carbón activado de partida, CAG, y para el carbón activado obtenido cuando el primer carbón activado se somete a un tratamiento térmico a 900 °C. El conjunto de carbones activados exhibe isothermas de adsorción tipo I, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, donde se presenta un codo a presiones relativas bajas característico de materiales microporosos en concordancia con los valores de volúmenes de poro obtenidos mediante la aplicación del modelo de Dubinin Raduskevich.

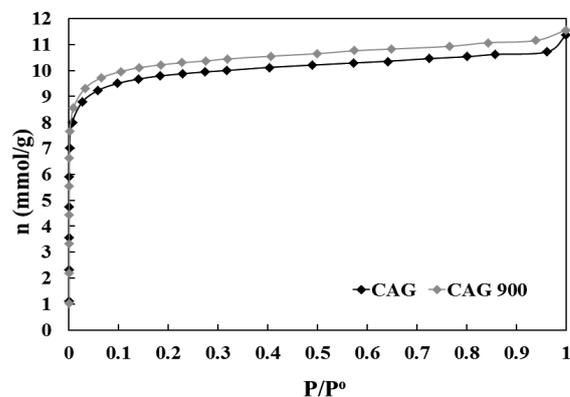


Figura 1. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C de las muestras GAC y GAC 900

En la Tabla 2 se presentan los resultados texturales de los sólidos, obtenidos a partir de las isothermas de N₂ y CO₂; en la Tabla se presentan: el área superficial, el volumen de mesoporos, V_{Meso}, el volumen total de poros, V_t. El volumen de la microporosidad total, V_o, y el volumen de microporosidad estrecha, V_n, que se presenta en ausencia de restricciones cinéticas y difusionales, pueden ser similares evidenciando estructuras porosas de dimensiones uniformes como en el caso de la muestras GAC y GACox P mientras que la diferencia entre estos dos valores denota un amplio rango de microporosidad⁽¹⁷⁾.

Tabla 2. Características texturales de los carbones activados

Muestra	N ₂			CO ₂	
	Área BET (m ² g ⁻¹)	V _o (cm ³ g ⁻¹)	V _{Meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _t (cm ³ g ⁻¹)	V _n (cm ³ g ⁻¹)
GAC	842	0,34	0,04	0,38	0,35
GAC 900	876	0,35	0,05	0,40	0,28
GACox N	816	0,32	0,05	0,37	0,38
GACox P	873	0,35	0,04	0,39	0,36

Al analizar los resultados obtenidos se observa que la muestra sometida al tratamiento de oxidación con ácido nítrico GACoxN presentan un decrecimiento en el área superficial, volumen de microporo V_o, y un aumento en la microporosidad estrecha, este comportamiento se debe a que el tratamiento de oxidación favorece la formación de grupos oxigenados superficiales cómo puede ser evidenciado en el aumento del parámetro de acidez en la carac-

terización de la química superficial del sólido GACoxN⁽¹⁸⁾, estos grupos se localizan en los bordes de las aperturas de los poros y limitan la accesibilidad de la molécula de nitrógeno a las estructuras porosas⁽³⁾, otro efecto del agente oxidante sobre la estructura porosa del sólido se evidencia con el incremento en el volumen de mesoporosidad lo que sugiere que también se presenta el colapso de estructuras porosas⁽¹⁷⁾.

En la muestra oxidada con peróxido de hidrógeno se observa un aumento en el área superficial cercano al 7,0 % con respecto a la muestra GAC, ya que sumado al proceso de formación de grupos superficiales oxigenados también se produce la apertura de estructuras porosas⁽³⁾. Es decir, en un proceso de modificación de la superficie de un sólido se presentan varios procesos como son: la formación de grupos superficiales, la apertura de nuevas estructuras porosas, ensanchamiento y ahondamiento de las estructuras ya existentes. El equilibrio entre estos procesos determina el efecto sobre el área superficial de los sólidos⁽¹⁷⁻²⁰⁾.

Caracterización de la Química Superficial

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para las determinaciones de grupos funcionales por titulación Boehm y punto de carga cero. A partir de estos se evaluaron los cambios producidos en la química superficial de cada muestra de acuerdo con el tratamiento al que fue sometida.

La muestra de partida, GAC, presenta una variedad de grupos superficiales, con una mayor cantidad de grupos fenólicos y una acidez total mayor con respecto a la basicidad total, por lo que el carácter de la superficie es ácido evidenciado por un pH_{PCC} menor que 7, dichos grupos por el tratamiento térmico a 900 °C disminuyen drásticamente. A esta temperatura se considera que los grupos carboxílicos se descomponen entre los 250 y 400°C, las lactonas entre 400 y 650°C y los fenoles entre los 600 y 800°C⁽²¹⁻²⁴⁾. De acuerdo con esto se puede observar que el tratamiento térmico de la muestra GAC, en efecto disminuye la concentración de estos grupos sobre la superficie, removiendo incluso totalmente los grupos carboxílicos. En cuanto al parámetro de basicidad de la muestra GAC 900 es importante tener en cuenta que el carácter básico de la superficie se atribuye a grupos tipo cromeno y pirona que se descomponen a altas temperaturas, pero adicionalmente este carácter básico es producto de la densidad electrónica sobre las capas grafénicas, específicamente los electrones π deslocalizados, ubicados lejos de los bordes de las capas grafénicas.

Los tratamientos con los agentes oxidantes promovieron la formación de grupos funcionales superficiales, en cuanto al proceso de oxidación con el ácido nítrico el

cual es más efectivo en la formación de grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado, favoreciendo principalmente la formación de grupos carboxílicos^(4,22,23) en aproximadamente el triple con respecto a la muestra original. Algunos de los mecanismos mediante los cuales se forman los grupos superficiales oxigenados producto del tratamiento con ácido nítrico fueron reportados por Chigombe y colaboradores⁽²²⁾.

El aumento de los grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado conlleva a una disminución en el carácter básico de la superficie, la disminución en este parámetro es producto de la neutralización de grupos básicos por el ácido nítrico disuelto en la solución del tratamiento⁽²²⁾, este cambio en la concentración de los grupos superficiales se evidencia también en la disminución del pH_{PCC} a de 3,4.

El tratamiento con peróxido de hidrógeno promueve el aumento de los grupos fenólicos y presenta un menor efecto en cuanto a la disminución del carácter básico de la superficie, esto lleva a un aumento en el pH_{PCC}, que para la muestra GACoxP es de 6,2.

Espectroscopía IR

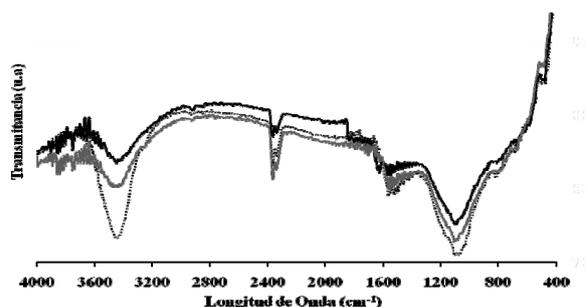


Figura 2. Espectros de FTIR para los carbonos activados. Se presenta en línea continua negra (-) GAC, en línea punteada (...)GACox N y en línea continua gris (-) GACox P

Los espectros IR de los carbonos activados se presentan en la Figura 2, en estos espectros se observan cuatro bandas de interés: una ubicada entre a 3200 a 3600 cm⁻¹ asociada a vibraciones de estiramiento O-H en alcoholes y ácidos carboxílicos, otra a 2908 asociado con grupos de ácidos carboxílicos y carbonilos, una tercera a 1527 cm⁻¹ asociada a grupos quinonas y a 1709 cm⁻¹ asociada vibraciones de estiramientos C-OH de grupos alcoholes. En el caso de la muestra CAGox N el pico sobre 3400 cm⁻¹ aumenta su intensidad con respecto a la muestra original evidenciando un aumento en la cantidad de grupos como los ácidos carboxílicos, por otro lado en el espectro de

Tabla 3. Caracterización Química de los carbonos activados

Muestra	Grupos funcionales					pH _{PCC}
	Carboxílico Moléculas nm ⁻²	Lactónico Moléculas nm ⁻²	Fenólicos Moléculas nm ⁻²	Acidez Total Moléculas nm ⁻²	Basicidad Total Moléculas nm ⁻²	
GAC	0,052	0,029	0,061	0,141	0,065	5,4
GAC 900	0,000	0,008	0,024	0,032	0,191	8,9
GACoxN	0,197	0,039	0,054	0,290	0,036	3,4
GACoxP	0,106	0,024	0,074	0,204	0,073	6,2

la muestra GAGox P la banda ubicada sobre 1709 cm^{-1} aumenta la intensidad lo que sugiere una mayor concentración de grupos fenólicos ^(24,25).

Calorimetría de Inmersión

La entalpía de inmersión de un sólido en un líquido está relacionada con la estructura porosa y con la química superficial del sólido. Para evaluar la estructura porosa del sólido las moléculas del líquido de mojado no deben presentar interacciones específicas con este, así la entalpía de inmersión será proporcional al área superficial accesible a la molécula del líquido. La superficie química del material se evalúa cuando el líquido de inmersión presenta interacciones específicas, de este modo la entalpía de inmersión del carbón activado en agua será un indicativo del carácter hidrofóbico o hidrofílico de la superficie del sólido ⁽²⁶⁾.

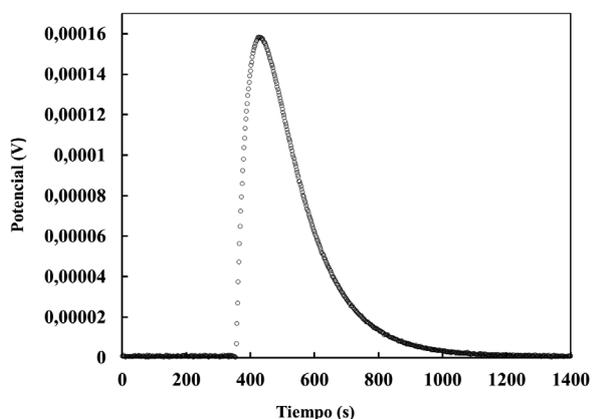


Figura 3. Termograma de la inmersión del carbón activado GAGox N en agua.

Los resultados obtenidos para las entalpías de inmersión de los carbones activados en agua y tetracloruro de carbono, todas de carácter exotérmico, se presentan en la Tabla 4. En la Figura 3 se presentan un termograma típico obtenido en la inmersión del carbón activado GAGoxN en agua.

Tabla 4. Entalpías de inmersión de los carbones activados en tetracloruro de carbono y agua.

Muestra	$\Delta H_{\text{Inm CCl}_4}$ (Jg^{-1})	$\Delta H_{\text{Inm H}_2\text{O}}$ (Jg^{-1})	$\frac{\Delta H_{\text{Inm CCl}_4}}{\Delta H_{\text{Inm H}_2\text{O}}}$
GAC	-75,1	-49,7	1,51
GAC 900	-85,9	-32,4	2,65
GAGoxN	-50,8	-66,6	0,77
GAGoxP	-50,2	-56,4	0,89

Los valores para las entalpías de inmersión de los carbones activados en los dos solventes muestran que los carbones activados GAGoxN y GAGoxP presentan los menores valores para la inmersión en tetracloruro de carbono y por otro lado se encuentra el mayor valor de la entalpía de inmersión en el solvente apolar, de $-85,9 \text{ Jg}^{-1}$, para la muestra tratada a 900°C , que indica la disminución de restricciones en la difusión del líquido de mojado en el sólido donde se presenta una menor concentración de gru-

pos funcionales en la superficie, cómo se evidencia por el menor valor del parámetro de acidez total de la superficie del sólido.

La diferencia en los valores de las entalpías de inmersión en agua de las muestras es un indicativo del cambio en la química superficial ⁽²⁷⁾, en este caso producto de los tratamientos a los que fue sometido el carbón activado original, es decir, al desarrollo o descomposición de los grupos oxigenados presentes en la superficie del sólido, así, en el caso de las muestras GAGox N y GAGox P presentan una mayor entalpía de inmersión debido a las interacciones establecidas entre la molécula polar del agua y los grupos superficiales oxigenados desarrollados en la muestra.

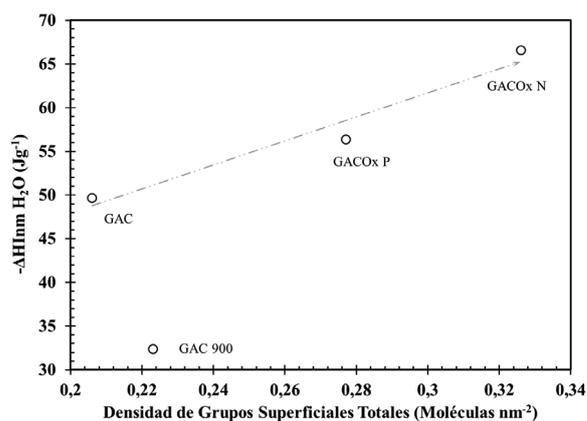


Figura 4. Relación entre la entalpía de inmersión en agua y la cantidad de grupos totales

En la Figura 4 se presenta la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en agua y el contenido total de grupos químicos superficiales, la cual es directamente proporcional y muestra que el carbón activado oxidado con ácido nítrico con un total de grupos químicos de $0,326 \text{ moléculas.nm}^{-2}$ es la muestra que presenta el mayor valor de entalpía de inmersión en agua. Adicionalmente se observa que la muestra GAC 900 se sale de la tendencia, debido a la remoción de los grupos superficiales oxigenados principalmente de tipo ácido, esto describe que las interacciones que presenta la molécula de agua con el carbón activado no se limitan a los grupos superficiales oxigenados, mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno.

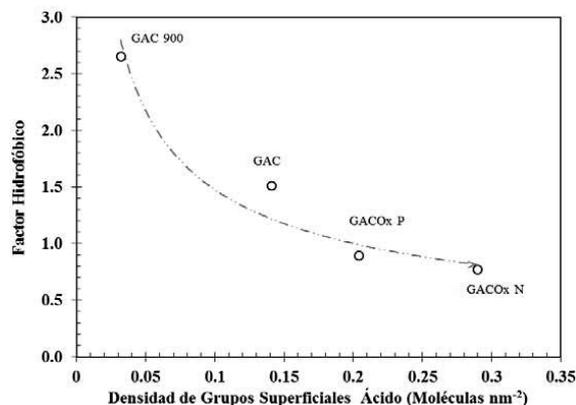


Figura 5. Relación entre el factor hidrofóbico y la densidad de grupos superficiales ácidos

En cuanto al carácter hidrofóbico de la superficie, que se evalúa mediante el cociente entre las entalpías de inmersión en tetracloruro de carbono y las entalpías de inmersión en agua (ver Tabla 3), se encontró que este disminuye con el proceso de oxidación y aumenta con el tratamiento térmico, se considera que el carácter hidrofóbico de los carbones disminuye a medida que aumenta el contenido de grupos funcionales presentes en la superficie del sólido ya que el carbón activado se vuelve más afín al agua como lo describe la tendencia que se muestra en la Figura 5^(28,29), este hecho aumenta las propiedades de adsorción de iones en solución mediante el establecimiento de interacciones específicas.

Determinación de la capacidad de adsorción de Cd(II) en solución acuosa

Los experimentos de adsorción del ión Cd(II) se realizaron a pH 6 ya que de acuerdo con el diagrama de especies, a este pH la especie en solución será el ion hexaacuo cadmio (II) y no se formaran especies con ligandos hidroxilo que se precipitarían. La adsorción de los iones se atribuye principalmente a la interacción de estos con los grupos funcionales; en la Figura 6 se presentan las isotermas obtenidas para la adsorción de los iones Cd (II) desde solución acuosa y su ajuste al modelo de Langmuir.

La importancia de los grupos oxigenados en la superficie del carbón activado en la adsorción de iones Cd(II) desde solución acuosa se ha estudiado por varios autores⁽³⁰⁻³⁵⁾, en general se considera que el proceso de adsorción de iones disueltos en soluciones acuosas se debe principalmente a las interacciones específicas establecidas entre los grupos funcionales y los iones mediante diferentes mecanismos:

- (a) Formación de complejos metálicos como COOH-M
- (b) Interacciones donador-aceptor de electrones^(6,7),

Dichas interacciones específicas se ven favorecidas cuando el sólido se ha sometido a un proceso de oxidación como en el caso que ocupa este trabajo, debido a esto se observa una mayor capacidad de adsorción para las muestras oxidadas con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno, siendo esta última muestra la que presenta una mayor capacidad de adsorción debido a los grupos funcionales desarrollados por el proceso de oxidación.

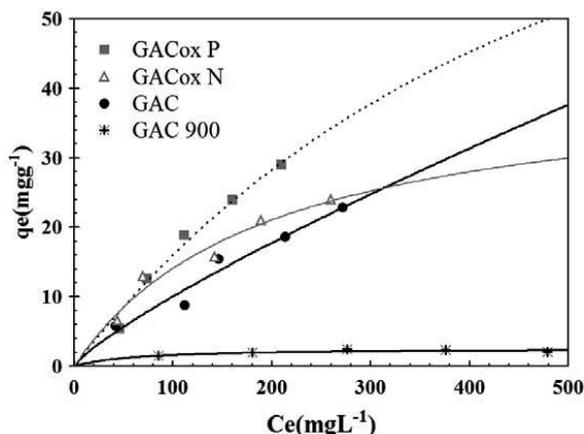


Figura 6. Isotermas en solución acuosa de Cd(II) sobre los carbones activados ajustadas al modelo de Langmuir

Los datos experimentales obtenidos de las isotermas de adsorción para las soluciones acuosas de Cd(II) sobre las muestras de carbón activado, fueron analizados por medio de los modelos de Langmuir y Freundlich cuyas expresiones matemáticas son respectivamente las siguientes:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} C_e + \frac{1}{K_L Q_0}$$

Modelo de Langmuir

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} C_e + \frac{1}{K_L Q_0} \quad [1]$$

Donde Q_e (mgg^{-1}) es la cantidad de soluto adsorbido en condiciones de equilibrio, C_e (mgg^{-1}) la concentración de adsorbato en equilibrio después del proceso de adsorción y Q_0 (mgg^{-1}) la capacidad de adsorción en la monocapa y K_L (Lg^{-1}) es una constante de adsorción en el equilibrio⁽³⁶⁾.

Modelo de Freundlich

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad [2]$$

En donde K_F (Lg^{-1}) es una constante de la adsorción en equilibrio y n es una constante característica asociada con el grado de favorabilidad de la adsorción⁽³⁶⁾.

En la Tabla 5 se encuentran resumidos los parámetros resultantes de la linealización de los datos de adsorción al aplicar los modelos de Langmuir y Freundlich. Los parámetros de ajuste de los modelos se calculan por el método de mínimos cuadrados, empleando el algoritmo de optimización de Rosenbrock y quasi-Newton.

Tabla 5. Parámetros obtenidos en el ajuste de los datos experimentales de la adsorción de iones Cd(II) sobre los carbones activados a los diferentes modelos

Muestra	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	Q_0 (mgg^{-1})	K_L (Lg^{-1})	R^2	K_F (Lg^{-1})	N	R^2
GAC	23,3	0,0105	0,991	0,117	1,71	0,819
GAC 900	2,61	0,0165	0,983	0,092	14,9	0,553
GACox N	41,6	0,0051	0,989	0,091	0,873	0,937
GACox P	105	0,0015	0,993	0,165	1,12	0,988

Para establecer el diseño de un sistema de adsorción, conviene obtener la correlación más apropiada para los datos de equilibrio lo cual permite conocer la capacidad máxima de adsorción para cada condición específica del sistema. El ajuste de los datos experimentales de adsorción de los iones Cd(II) es mejor para el modelo de Langmuir, y se observa una mayor capacidad de adsorción para la muestra GACox P, que de acuerdo con la caracterización química de esta muestra se observa que presenta una distribución de grupos diferente a la muestra GACoxN, en la que se favorece la presencia de grupos fenólicos y además esta muestra exhibe una mayor basicidad, este aumento en la basicidad se relaciona con la menor concentración de grupos ácidos, los que disminuyen su densidad electrónica (electrones π deslocalizados), y describe una interacción de los iones Cd(II) con grupos más estables como los fenólicos y grupos básicos. Por último en la Figura 6,

se presentan las isoterma obtenidas sobre las diferentes muestras, en ésta gráfica es posible observar un cambio en la tendencia de la isoterma de adsorción de ion Cd(II) sobre la muestra GACoxP, la cual evidencia un cambio en el proceso de adsorción de los iones cadmio en el que se alcanzaría la capacidad de la monocapa a mayores concentraciones de acuerdo con el mayor valor obtenido del parámetro Q_0 del modelo de Langmuir para ésta muestra.

CONCLUSIONES

Se presentan modificaciones a un carbón activado con agentes oxidantes, soluciones de HNO_3 y H_2O_2 , y su caracterización textural, química y energética; los sólidos obtenidos se emplean en la adsorción de iones Cd(II) desde solución acuosa y los resultados muestran que la adsorción del ion metálico en solución es dependiente de la química superficial de los carbones activados, así las muestras modificadas presentaron un aumento en la capacidad de adsorción, debido a que en el proceso de oxidación con agentes oxidantes como el ácido nítrico y el peróxido de hidrógeno se incorporan grupos oxigenados en la superficie de los carbones activados.

Las determinación de acidez total, con valores entre 0,032 y 0,290 moléculas.nm⁻² y la basicidad total, con valores entre 0,036 y 0,191 moléculas.nm⁻² y los espectros IR muestran que este tipo de tratamientos favorece la formación de grupos como ácidos carboxílicos y fenólicos. De igual manera las entalpías de inmersión de los carbones activados en agua muestran un incremento ($\text{CAC900} < \text{GAC} < \text{GACox P} < \text{GACox N}$) debido al desarrollo de los grupos funcionales superficiales.

Los modelos de Langmuir y Freundlich se usaron para ajustar los datos experimentales de las isoterma de adsorción de los iones Cd(II), y se encontró el mejor ajuste para el primer modelo.

La mayor adsorción de Cd(II) se obtiene para el carbón activado oxidado con solución de peróxido de hidrógeno con un valor de alrededor de 105 mgg⁻¹ para la adsorción máxima, en esta muestra, (GACox P) se observó valores de acidez y basicidad total intermedio y predominio de grupos fenólicos con respecto a las otras muestras lo que indica la influencia de la química superficial de los carbones activados en la adsorción de Cd(II).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia, y al Acta de Acuerdo entre los departamentos de Química de las dos universidades. Se agradece a la Dirección de Investigación Sede Bogotá DIB de la Universidad Nacional de Colombia, proyecto 16021.

BIBLIOGRAFÍA

1. Wang, Y; Wang, X.; Wang, X.; Liu, M.; Yang, L.; Wu, Z; Xia, S.; Zhao, J. Adsorption of Pb(II) in aqueous solutions by bamboo charcoal modified with KMnO₄ via microwave irradiation. *Colloids Surfaces A.*, 414, 1-8 (2012)
2. Rivera-Utrilla, J.; Sánchez, M.; Gómez-Serrano, P.; Álvarez, M.; Alvim, J.; Dias J. Activated carbón modifications to enhance its wáter treatment applicatios. An overview. *J. Hazard Mater.*,187, 1-23 (2011)
3. Daud, W.; Houshamnd, A. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *J Nat Gas Chem.*, 19, 267-279 (2010)
4. (aramillo, J.; Modesto, P.; Gómez, V.Oxidation activa- ted carbón by dry and wet methods. Surface chemis- try and textural modifications. *Fuel Process Technol.*, 91, 1768-1775 (2010)
5. Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chem. Eng. J.*, 117, 79-91 (2006)
6. Le Cloirec, P.; Faur- Brasquet, C. Chapter Twentyfour Adsorption of Inorganic Species from Aqueous Solu- tion. En: *Adsorption by Carbons*. New York: Elsevier. pp 631-647. (2008).
7. Kyung-Ryeol, K.; Seung-Kon, R.; Soo-Jin PEfect of ozone treatment on Cr(VI) and Cu(II) adsorption beh- aviors of activated carbon fibers. *Carbon*, 42, 1864- 1867 (2004)
8. Li, Y. H.; Ding, J.; Luan, Z.; Di, Z.; Zhu, Y; Xu, C.; Wu, D; Wei, B. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled car- bon nanotubes. *Carbon*, 41, 2787-2792 (2003)
9. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32, 759- 769 (1994)
10. Boehm, H.P. *Advances in Catalysis*. Eley, D.D.H.Pines., P.B.Weisz, Eds. Academic Press. New York. P. 192. (1966)
11. Hanzlik, J.; Jehlicka, J.; Sebek, O.; Weishauptova, Z.; Machovic, V. Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water Research*, 38, 2178-2184 (2004)
12. Babic, B.M.; Milonjic, S.K.; Polovina, M.J.; Kaludie- rovic, B.V. Point of zero charge and intrinsic equili- brium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37, 477-481 (1999)
13. Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Lopez-Ramón, M. V. Distribution of surface oxygen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature programmed desorption techniques. *Carbon*, 39, 2235-2237 (2001)
14. Giraldo, L.; Moreno, J.C.;Huertas, J. Heat conduction Micro-calorimeter with metallic reaction cells. *Instru- mentation Science & Technology*, 30, 177-186 (2002)
15. Rodríguez, G.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Evaluación de la señal generada en un calorímetro de conduc- ción de calor en la determinación de entalpías de inmersión para caracterización de sólidos porosos. *Afinidad*. *Revista de Química Teórica y Aplicada*, 66, 1-9 (2009).
16. Marsh,H.; Rodríguez-Reinoso F. Chapter 4 Charac- terization of Activated Carbon En: *Activated Carbon*. Elsevier. Oxford. pp. 143-242 (2006)
17. Yin C.; Aroua M.; Daud W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Sep. Purif. Tech.*, 52, 403- 411 (2007)
18. Rodríguez-Reinoso F.; Molina-Sabio M.; Muñecas- Vidal M.A. Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of mole-

-
- cules of different polarity. *J. Phys. Chem.*, 96, 2707-2713 (1992)
19. Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 62-68 (2009)
 20. Radovic, L.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. En *Chemistry and Physics of Carbon. A Serie of Advances*. New York. Ed Marcel Dekker. P 293-297 (2000)
 21. Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43, 3132-3143 (2005)
 22. Jaramillo, J.; Álvarez, P.; Gómez-Serrano, V. Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups. *Applied Surface Science*, 256, 5232-5236 (2010)
 23. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfão, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 1379-1389 (1999)
 24. Burg, P.; Cagniant, D. Characterization of Carbon Surface Chemistry En: *Chemistry and Physics of carbon*. Taylor & Francis Group. New York. Pp. 29-172 (2008)
 25. Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Lopez-Ramón, M. V. Distribution of surface oxygen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature programmed desorption techniques. *Carbon*, 39, 2235-2237 (2001)
 26. López-Ramón, M.V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F. Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry. *Carbon*, 38, 825-829 (2000)
 27. Denoyel, R.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J. Chapter Twelve: Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. En: *Adsorption by Carbons*. Elsevier. San Diego. Pp. 273-297 (2008)
 28. Bandosz, T.; Ania, C. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. En: *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Elsevier. New York. pp. 160-229 (2006)
 29. Natale, F.; Erto, A.; Lancia, A.; Musmarra, D. A descriptive model for metallic ions adsorption from aqueous solutions onto activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 360-369 (2009)
 30. Li, Y.; Ding, J.; Luan, Z.; Di, Z.; Zhu, Y.; Xu, C.; Wu, D.; Wei B. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 41, 2787-2792 (2003)
 31. Hanzlik, J.; Jehlicka, J.; Sebek, O.; Weishauptova, Z.; Machovic V. Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water Research.*, 38, 2178-2184 (2004)
 32. Srivastava, V.; Mall, I.; Mishra, I. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48, 370-379 (2009)
 33. Covell, E.F.; Andrade, M.L.; Vega, F. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by different soils. *Journal of Food, Agriculture & Environment*. 2, 244-250 (2004)
 34. Usman, A. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma*, 144, 334-343 (2008)
 35. Febrianto, J.; Kosasih, A.N.; Sunarso, J.; Ju, Y-H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645 (2009)