

## Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando $\text{Fe}_2\text{O}_3$ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas

Julián Camilo García<sup>1</sup>, María Paula Castellanos<sup>1</sup>, Ángela Uscátegui<sup>1</sup>, Jorge Fernández<sup>1,2</sup>, Aura Marina Pedroza<sup>2</sup>, Carlos Enrique Daza<sup>1,✉</sup>

Received: 9-09-12 Accepted: 23-11-2012 Published on line: 4-12-2012

Edited by Alberto Acosta ✉

**Removal of synthetic dyes by Fenton process using activated carbon-supported  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtained from rose remnants. Abstract.**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -catalysts (0-10% m/m of Fe) supported on activated carbon obtained from rose remnants were used to study the removal of dyes reactive black 5 and crystal violet by the Fenton reaction. The activated carbon was obtained from pyrolysis at 500 °C (1h) followed by activation with NaOH (1:2 wt.). The support was classified using several chemical and physical techniques. Fe-catalysts were synthesized by incipient impregnation. Fenton and adsorption treatments were performed in a batch reactor, concentration of dye of 10  $\text{mgL}^{-1}$ , 0.25  $\text{mgmL}^{-1}$  catalyst, pH = 3.7,  $20 \pm 2$  °C, 750 rpm and atmospheric pressure. The activated carbon used as support showed high basicity, presence of polar groups on the surface, high ash content (22.85%) and oxygen (43.93%) and was mostly of the microporous type with a BET surface area of 520  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . The maximum discoloration achieved for black reactive 5 was obtained with the catalyst of 3% Fe (98.33%) after 180 min. while for the crystal violet it was obtained with the catalyst of 1% Fe (63.95%) after 180 min. Discoloration by Fenton treatment is dependent on the Fe content, the particle size of the active site and the type of dye. The removal of reactive black 5 reached a maximum at 3% Fe while the crystal violet decreased by increasing Fe content. The treatment proposed in this paper is promising for the removal of synthetic dyes present in contaminated water.

**Keywords:** Fenton, activated carbon, contaminant, dye, water.

1 Línea de Físicoquímica de Materiales. Grupo de Fitoquímica. Departamento de Química. Pontificia Universidad Javeriana. Carrera 7 No. 43-82. Bogotá, Colombia.

2 Laboratorio de Microbiología Ambiental y Suelos. Grupo de Biotecnología Ambiental e Industrial. Departamento de Microbiología. Pontificia Universidad Javeriana. Carrera 7 No. 43-82. Bogotá, Colombia.

**Resumen.** Se estudió la remoción de colorantes negro reactivo 5 y cristal violeta, mediante la reacción Fenton empleando catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0-10% m/m de Fe) soportados en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas. El carbón activado fue obtenido por pirólisis a 500 °C (1h) seguido de activación con NaOH (1:2 en peso). El soporte fue caracterizado empleando diferentes técnicas químicas y físicas. Los catalizadores de Fe fueron sintetizados mediante impregnación incipiente. Los tratamientos Fenton y de adsorción fueron realizados en un reactor *Batch*, concentración de 10  $\text{mgL}^{-1}$  de los colorantes, 0,25  $\text{mgmL}^{-1}$  de catalizador, pH=3,7,  $20 \pm 2$  °C, 750 rpm y presión atmosférica. El carbón activado empleado como soporte presentó alta basicidad, presencia de grupos polares en superficie, alto contenido de cenizas (22,85%) y de oxígeno (43,93%) y fue mayoritariamente microporoso con un área superficial BET de 520  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . La máxima remoción lograda para el negro reactivo 5 se obtuvo con el catalizador de 3% Fe (98,33%) luego de 180 min. mientras que para el cristal violeta se obtuvo con el catalizador de 1% de Fe (63,95%) después de 180 min. La remoción mediante el tratamiento Fenton fue dependiente del contenido de Fe, tamaño de partícula del sitio activo y del tipo de colorante. La remoción de negro reactivo 5 alcanzó un máximo con 3% de Fe mientras que para el cristal violeta disminuyó con el incremento del contenido de Fe. El tratamiento planteado en el presente trabajo es promisorio para la eliminación de colorantes sintéticos presentes en aguas contaminadas.

**Resumo.** Se estudo a remoção de corantes violeta de cristal e reativo preto 5 pela reação de Fenton utilizando diferentes concentrações dos catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0-10% m/m de Fe) suportados em carvão ativado obtido a partir de resíduos de rosas. O carvão ativado foi obtido por pirólise a 500 °C (1h) seguido por ativação com NaOH (1:2 em peso). O suporte foi caracterizado utilizando diferentes técnicas químicas e físicas. Os catalizadores de Fe foram sintetizados por impregnação incipiente. Os tratamentos de adsorção e de Fenton foram realizados num reator batch, com concentração de 10  $\text{mgL}^{-1}$  de corante, 0,25  $\text{mgmL}^{-1}$  de catalizador, em pH = 3,7,  $20 \pm 2$  °C, 750 rpm e pressão atmosférica. O carvão ativado usado como suporte mostrou basicidade elevada, a presença de grupos polares na superfície, elevado teor de cinzas (22,85%) e oxigênio (43,93%) e foi principalmente microporoso com uma área de superfície BET de 520  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . O valor máximo obtido para a descoloração reativo preto 5 foi obtido com o catalizador de 3% Fe (98,33%) após 180 min. Enquanto para o violeta de cristal foi obtido com o catalizador de 1% Fe (63,95%) após 180 min. A descoloração por tratamento de Fenton é dependente do teor de Fe, tamanho de partícula do sítio ativo e do tipo de corante. A remoção de preto reativo 5 atinge um máximo em Fe3%, enquanto que para o violeta de cristal diminui com o aumento do teor de Fe. O tratamento proposto neste trabalho é promissor para a remoção de corantes sintéticos presentes na água contaminada.

## Introducción

La contaminación del agua es uno de los grandes problemas ambientales actuales relacionado directamente con importantes implicaciones a nivel social y económico así como de salud pública. Son diversos los tipos y grados de contaminación presentes en distintos tipos de efluentes acuosos (1, 2). A baja escala, se puede mencionar, entre muchos otros casos, que los desechos provenientes de laboratorios de investigación, docencia y ensayos de prueba, contienen residuos químicos en los cuales están presentes compuestos orgánicos en distintas concentraciones y combinaciones que los convierten en tóxicos y peligrosos tanto para su descarga al medio ambiente como para su almacenamiento (3, 4). En este tipo de residuos, los contaminantes de mayor impacto negativo son los colorantes sintéticos.

En un marco más amplio, actualmente, se generan grandes volúmenes de residuos provenientes de diferentes colorantes sintéticos en todo el mundo; estos colorantes son utilizados ampliamente en las industrias de impresión, alimentos y textiles, además de tener aplicación en las identificaciones histológicas y microbiológicas (5, 6). Dichos compuestos, en su mayoría, son considerados tóxicos y perjudiciales para el ambiente y para la salud humana (1, 7).

Los colorantes presentes en los efluentes, en la gran mayoría de los casos, son refractarios a los tratamientos biológicos convencionales, por lo que la biodegradación directa del residuo no constituye una verdadera solución. Por esta razón, se buscan nuevas alternativas de mineralización (transformación hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) que sean económicas y efectivas para la disminución de la carga orgánica y su toxicidad buscando garantizar una descarga segura del efluente (5, 6).

Uno de los métodos más promisorios para el propósito mencionado, es el proceso de oxidación avanzada conocido como reacción Fenton en el que se utilizan como reactivos peróxido de hidrógeno y sales de  $\text{Fe}^{2+}$  haciendo uso de un reactor simple. La descomposición del peróxido en presencia del ion  $\text{Fe}^{2+}$  genera especies reactivas de oxígeno (radicales hidroxilo) que son capaces de degradar la materia orgánica sin selectividad por lo que se podría mejorar la calidad del agua tratada (ecuación 1) (8).

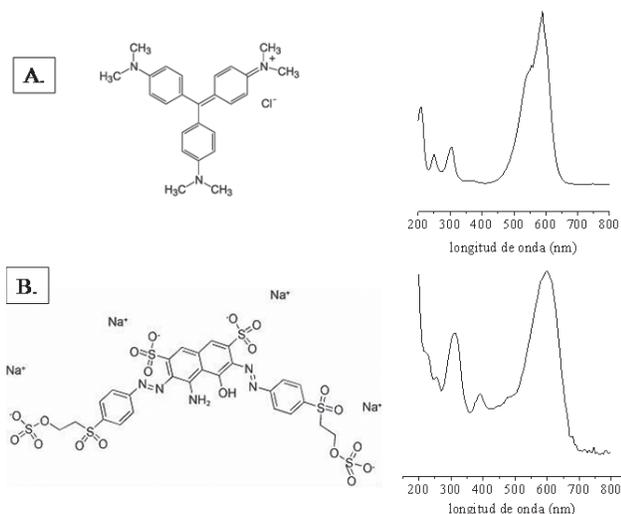


La reacción Fenton puede ser de dos tipos: homogénea o también llamada reacción convencional, y heterogénea. En la reacción convencional, el peróxido de hidrógeno diluido reacciona con  $\text{Fe}^{2+}$  en solución, produciendo el radical hidroxilo  $\text{OH}\cdot$  a valores de pH cercanos a 3. Por su parte, la reacción heterogénea se presenta como una alternativa ante el proceso homogéneo, en dicha reacción no se utiliza  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto como catalizador homogéneo, sino el  $\text{Fe}^{3+}$  heterogéneo en formas másicas o soportadas. El inconveniente con el  $\text{Fe}^{2+}$  en fase homogénea es la formación de lodos a pH cercano o mayor a la neutralidad los cuales requieren un proceso adicional de separación. Adicionalmente, el proceso homogéneo a gran escala se considera costoso debido a la alimentación constante de reactivos y es posible la formación de metalo-compuestos que hacen que la recuperación del catalizador sea difícil (9, 10).

En la reacción Fenton, es de gran importancia la selección del catalizador heterogéneo ya que este debe permitir una alta actividad con una baja concentración de hierro lixiviado. Entre las características que se deben tener en cuenta en el momento de escoger un catalizador están: la resistencia química, la actividad catalítica y el pH de trabajo (cercano a la neutralidad) y, en especial, la ausencia de lixiviación del Fe que podría constituirse en un contaminante colateral del proceso. La reacción puede realizarse con óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  inmovilizados en una larga variedad de soportes sólidos (11, 12).

En el presente trabajo, se ha propuesto el uso de catalizadores de Fe soportados sobre carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas colombianas el cual ha sido caracterizado física y químicamente en detalle. Los soportes provenientes de materia orgánica como el carbón activado proporcionan una gran ventaja en el método ya que presentan una amplia disponibilidad y un bajo costo al provenir de desechos vegetales, además, presentan características físico-químicas superlativas como: alta porosidad, amplia área superficial y propiedades químicas variables que son de gran importancia en la síntesis de un catalizador heterogéneo para la reacción Fenton. El uso de carbones activados para el tratamiento de aguas ha sido ampliamente reportado como un método promisorio y altamente eficiente para la eliminación de materia orgánica presente en desechos acuosos (13-16).

En este artículo, se presenta el estudio del tratamiento de dos colorantes sintéticos de importancia industrial como el negro reactivo 5 (NR5) y el cristal violeta (CV) (Figura 1).



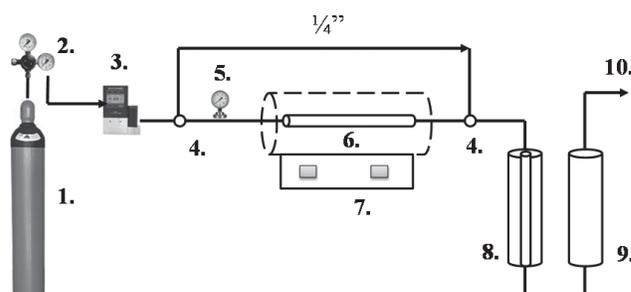
**Fig. 1.** Estructuras químicas de A. Cristal Violeta, B. Negro Reactivo 5. A la derecha se presentan los espectros UV-VIS de cada colorante tomados a pH 3,7.

El NR5 es utilizado comúnmente en la industria textil y presenta un nivel de contaminación ambiental alto debido a que más del 15% de su contenido va directo a aguas residuales además de ser altamente tóxico (4). Por su parte, el CV, se utiliza en la industria textil y como un agente de tinción bacteriológico e histopatológico; este colorante es considerado un veneno mutagénico y mitótico (17). Específicamente, en esta investigación se determinó el efecto de la concentración de Fe (% m/m) en los catalizadores soportados sobre carbón activado empleados en el tratamiento de aguas mediante el proceso Fenton, para tal fin se han tratado aguas artificiales que contienen los colorantes mencionados anteriormente. e estudió la remoción de estos colorantes entendida como la disminución del color en el efluente (decoloración).

## Materiales y métodos

**Parte experimental. Obtención del carbón activado:** Los carbones activados fueron obtenidos a partir de la biomasa residual de rosas colombianas

(tallos) previamente secada y tamizada a tamaños menores de 250  $\mu\text{m}$ . Para la carbonización de la biomasa fue empleado el método de pirólisis a alta temperatura (500° C/1 h) en atmósfera de nitrógeno. La activación se llevó a cabo con NaOH en proporción 1:2 en peso durante 24 h seguida de lavados con  $\text{HNO}_3$  hasta neutralidad (18). Se presenta una imagen del equipo de pirólisis empleado en el presente trabajo (Figura 2).



**Fig. 2.** Esquema del reactor de pirólisis empleado en la síntesis del carbón activado empleado como soporte catalítico. 1. Cilindro de  $\text{N}_2$ , 2. Regulador de presión, 3. Controlador de flujo másico, 4. Llaves de tres vías, 5. Manómetro de seguridad, 6. Reactor en cuarzo, 7. Horno tubular de alta temperatura, 8. Condensador, 9. Trampa química (filtro coalescente), 10. Venteo.

**Caracterización del carbón activado:** La caracterización física y química del carbón activado fue realizada empleando las siguientes técnicas y métodos:

**Microscopía electrónica de barrido (MEB):** Se hizo uso de un microscopio JEOL, modelo JSM 6490-LV. La muestra tamizada a tamaño menor a 125  $\mu\text{m}$  fue cubierta previamente con una película de Au.

**Espectroscopía Infrarroja:** Se empleó un espectroscopio SHIMADZU FTIR 8300. Las muestras fueron preparadas en pastillas usando como diluyente KBr.

**Acidez y basicidad (método Boehm):** Para la determinación de la acidez y basicidad, las muestras fueron puestas en contacto con soluciones 0,1 M

de HCl y 0,1M de NaOH durante 5 d con agitación vigorosa siguiendo procedimientos reportados en la literatura (19-21). Luego de este tiempo, las muestras fueron microfiltradas y el sobrenadante fue titulado con soluciones estándar de NaOH 0,1 M y HCl 0,1 M, respectivamente.

**Análisis próximo:** El análisis próximo fue realizado en un analizador termogravimétrico TGA Q500 TA INSTRUMENTS. La determinación de humedad fue llevada a cabo mediante calentamiento hasta 120 °C e isoterma por 12 min en atmósfera de N<sub>2</sub>. Posteriormente, la materia volátil fue determinada mediante calentamiento hasta 800 °C e isoterma por 10 min en atmósfera de N<sub>2</sub>. Por último, la determinación de cenizas y carbono fijo fue realizada mediante isoterma por 25 min a 800°C en aire.

**Análisis elemental:** El análisis elemental fue llevado a cabo en un equipo LECO modelo CHNS-O TruSpec Micro.

**Punto isoeléctrico (PZC):** El punto isoeléctrico del carbón activado fue determinado mediante el método de titulación de masas siguiendo procedimientos reportados en la literatura (20). El método consistió en poner diferentes masas del carbón activado en contacto con 10 mL de NaCl 0,1 M durante 48 h. Al término de este tiempo se midió el pH de cada muestra, el PZC corresponde al valor que se extrapola en el eje de las abscisas en una gráfica de pH vs. Masa.

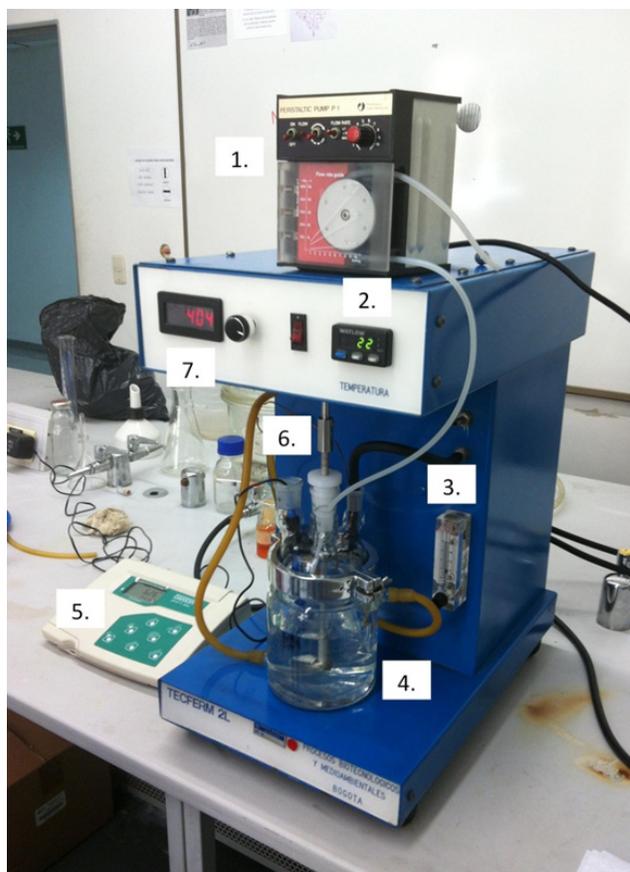
**Análisis textural:** Para el análisis textural, la muestra fue desgasificada a 200 °C durante 4 h. Las isothermas de adsorción fueron tomadas haciendo uso de un sortómetro MICROMERITICS ASAP 2020. Los datos obtenidos fueron tratados matemáticamente con modelos apropiados (BET, Langmuir, *t*-plot,  $\alpha$ -plot y BJH) para determinar los parámetros texturales (20, 21).

**Síntesis de los catalizadores de Fe:** Los catalizadores fueron sintetizados por la técnica de impregnación húmeda incipiente a partir de Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O en contenidos nominales de 0, 1, 3, 5 y 10% m/m del metal. La calcinación fue llevada a cabo en atmósfera de N<sub>2</sub> a 400 °C/2 h haciendo uso del equipo presentado en la figura 2. En el texto, los

catalizadores fueron denominados X%/CA, donde X corresponde al contenido nominal de Fe y CA se refiere a carbón activado.

**Difracción de rayos X (DRX):** Los catalizadores fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X empleando un equipo BRUKER D8 con un detector VANTEC que usa un electrodo de Cu - Ka. El tamaño de partícula del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue determinado semi-cuantitativamente mediante la ecuación de Scherrer de acuerdo con métodos reportados en la literatura (22).

**Reacción Fenton:** Los experimentos en la reacción Fenton fueron realizados en un reactor tipo Batch de vidrio (**Figura 3**) empleando colorantes: NR5 (Carlo-Erbo, 99,9%) y CV (Carlo-Erbo, 99,5%) disueltos en agua destilada con una concentración de 10 mgL<sup>-1</sup> (aguas artificiales).



**Fig. 3.** Reactor Fenton empleado en el presente trabajo. 1. Adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2. Medidor de temperatura, 3. Control de aire, 4. Reactor de vidrio, 5. Medidor de pH, 6. Agitación mecánica y 7. Medición de rpm.

Los tratamientos fueron llevados a cabo con  $0,25 \text{ mgmL}^{-1}$  de catalizador a  $\text{pH}=3,7$ , temperatura igual a  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $750 \text{ rpm}$  y presión atmosférica. El alimento del reactor fue de  $2 \text{ Lh}^{-1}$  de aire y  $0,3 \text{ mLh}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $0,1 \text{ M}$  durante  $3 \text{ h}$  (11, 12). Los experimentos fueron realizados por triplicado. El seguimiento del proceso se llevó a cabo por colorimetría a una longitud de onda de  $590 \text{ nm}$  usando un equipo Thermo Spectronic UV-VIS. Se utilizó el método colorimétrico preparando una curva de calibración con concentraciones entre  $0$  y  $20 \text{ mgL}^{-1}$  de los colorantes y la concentración de las muestras fue determinada por interpolación. Los controles utilizados fueron: carbón activado,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y tratamiento Fenton homogéneo con  $\text{FeSO}_4$  ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ).

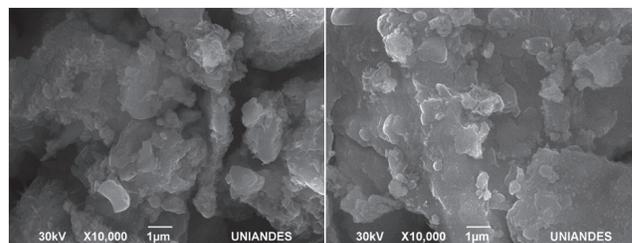
Los datos fueron modelados matemáticamente mediante el modelo cinético de pseudo-primer orden que predice que a partir de una gráfica de  $\ln C/C_0$  vs. (min), es posible obtener una línea recta en donde la pendiente corresponde a la constante cinética  $k$  en  $\text{min}^{-1}$  (15).

**Ensayos de lixiviación de Fe:** Con el propósito de determinar si durante el proceso Fenton ocurre lixiviación del Fe desde el soporte hacia la solución se realizaron experimentos específicos. Para ello se simularon las condiciones del proceso durante  $24 \text{ h}$  usando los dos catalizadores de mayor actividad. Se tomaron muestreos en función del tiempo y el catalizador fue separado mediante filtros de tamaño de poro menor a  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ . El Fe lixiviado fue determinado mediante absorción atómica haciendo uso de un equipo Varian AA140 previa construcción de curvas de calibración en el rango de  $0\text{-}10 \text{ mgL}^{-1}$  de Fe.

## Resultados y discusión

**Caracterización del carbón activado:** Se presentan las imágenes MEB del carbón activado empleado como soporte catalítico en el presente trabajo (Figura 4). En las imágenes, se observa un material agregado en gránulos con morfología y tamaños irregulares, de apariencia porosa y erosionada el cual está compuesto por escamas apiladas en forma laminar. Esta apariencia del material, es resultado de la descomposición térmica de la biomasa de

partida durante la pirólisis, en donde se generan sustancias volátiles y agua que al salir del material crean porosidad.



**Fig. 4.** Imágenes MEB del carbón activado. Tamaño de partícula menor a  $125 \text{ }\mu\text{m}$ .

Dicha porosidad, a su vez, es incrementada por medio de la activación alcalina con  $\text{NaOH}$ , la cual promueve la ruptura de enlaces en la superficie del carbonizado retirando especies químicas, especialmente de carácter ácido, que al ser eliminadas generan rugosidad e irregularidad en el material (18).

Se presentan datos (Tabla 1) de la caracterización física y química del carbón activado usando diferentes técnicas. En primer lugar, mediante la técnica de infrarrojo fueron determinados los principales grupos funcionales presentes en la superficie del material. Los resultados permitieron establecer que, en su mayoría, se encuentran grupos  $-\text{OH}$  ( $3600$  y  $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) posiblemente de compuestos fenólicos,  $-\text{COOH}$  ( $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) de ácidos carboxílicos,  $-\text{C-H}$  ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) y enlaces  $-\text{C}=\text{C}-$  aromáticos ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ). Lo anterior sugiere la presencia de grupos fenólicos y aromáticos derivados de la descomposición de la lignina y formados durante la activación con  $\text{NaOH}$ ; es probable, que la activación haya favorecido la hidroxilación lo cual, a su vez, sugiere que la superficie es de características hidrofílicas.

Los grupos funcionales encontrados para el carbón activado son coherentes con lo indicado en estudios reportados en la literatura. En efecto, se ha señalado que los principales grupos encontrados en los carbones activados obtenidos a partir de residuos vegetales son:  $\text{C}=\text{O}$  para éteres a  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , alcoholes a  $1049\text{-}1276 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{OH}$  fenólicos en  $1100 \text{ cm}^{-1}$  y  $3400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  aromático  $1585\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C-H}$  alifático a  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , ácidos carboxílicos  $1150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1700 \text{ cm}^{-1}$  y  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (23).

**Tabla 1.** Caracterización de las propiedades físicas y químicas del carbón activado empleado como soporte catalítico.

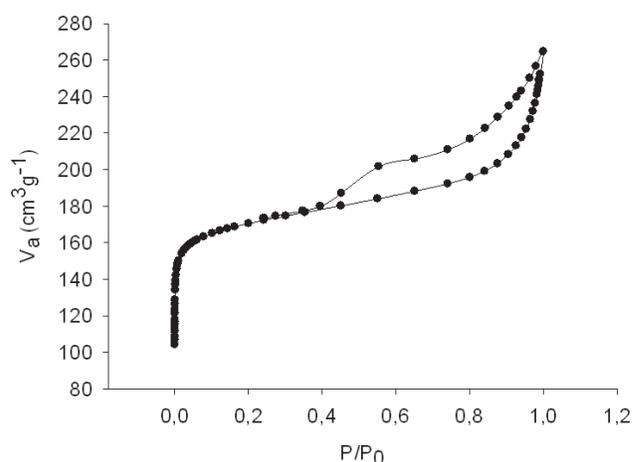
Característica	Descripción
Grupos funcionales por IR	-OH (3600 y 1400 $\text{cm}^{-1}$ ), -COOH (3000 $\text{cm}^{-1}$ ), -C-H- (1400 $\text{cm}^{-1}$ ) y -C=C- aromáticos (1600 $\text{cm}^{-1}$ )
Acidez	0,0725 $\pm$ 0,0010 meq $\text{g}^{-1}$
Basicidad	0,141 + 0,001 meq $\text{g}^{-1}$
Análisis textural	$S_{\text{BET}} = 520 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , $S_{\text{Langmuir}} = 690 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , $S\alpha = 498 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ( $\alpha$ -plot), $S_{\text{microporos}} = 402 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (t-plot), $V_{\text{microporos}} = 0,212 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (t-plot), Ancho de poro promedio = 8,14 (BJH).
Análisis próximo	Humedad (5,31 %), Materia volátil (23,34 %), Carbono fijo (48,91%) y Cenizas (22,85 %)
Análisis elemental	C (50,06 %), H (2,67 %), N (2,97 %), O (43,93 %) y S (0,7%)
Punto isoeléctrico (PZC)	6,95

Por otra parte, se determinó que el carbón activado utilizado en este estudio es principalmente de carácter básico (ver **Tabla 1**) dada la alta concentración obtenida. A partir del resultado, pudo establecerse que los valores obtenidos en este trabajo indican que el carbón activado presenta un carácter básico moderado dentro los valores reportados para materiales similares (19).

La basicidad mencionada es evidente cuando se pone al carbón activado en contacto con agua ya que se registran valores de pH en el rango entre 8,5 y 9,0. A pesar de que esta característica puede dificultar el ajuste del pH al inicio del proceso Fenton, puede favorecer rutas de oxidación (hidroxilación) que involucren la presencia de sitios básicos en la superficie del material (18). El carácter básico del carbón activado puede deberse al proceso de activación con NaOH que posiblemente genera gran cantidad de grupos hidroxilados terminales de carácter básico de Lewis como los fenólicos, lo cual es coherente con lo encontrado mediante la técnica IR.

Se puede observar la isoterma de adsorción para el carbón activado (**Figura 5**). Esta isoterma puede ser clasificada según la IUPAC como un tipo mixto entre I y II con histéresis H3 típica de poros en forma de rendijas. A presiones relativas bajas,

se evidencia una isoterma tipo I característica de sólidos microporosos con una importante cantidad adsorbida, mientras que, a presiones relativas altas no se observa una meseta de adsorción sino que se evidencia un incremento similar a las isotermas de tipo II que señala la presencia de mesoporos.

**Fig. 5.** Isotherma de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K para el carbón activado empleado como soporte catalítico.

En la tabla 1, se pueden observar los diferentes parámetros texturales calculados con los modelos

BET, *t-plot*,  *$\alpha$ -plot* y BJH. A pesar que el modelo BET no es aplicable a sólidos microporosos, se acostumbra a utilizar los valores de  $S_{\text{BET}}$  (área BET) con fines comparativos reportándola como área aparente. De manera comparativa, se utilizaron los modelos Langmuir, *t-plot*,  *$\alpha$ -plot* y BJH para estimar el área de microporos ( $S_{\text{microporos}}$ ), volumen de microporos ( $V_{\text{microporos}}$ ) y valores de áreas ( $S_{\text{Langmuir}}$  y  $S_w$ ) con modelos que se aproximan más al comportamiento de sólidos microporosos. De acuerdo con los resultados, es posible concluir que el material es mayoritariamente microporoso, en donde el área de los microporos representa cerca del 80% del área total. Los valores obtenidos para el área superficial aparente, se encuentran dentro del promedio reportado ( $300\text{-}800\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) para carbones activados sintéticos (20, 21).

En la tabla 1, de igual manera, se pueden apreciar los resultados del análisis próximo y elemental para el carbón activado. Respecto al análisis próximo, el material presentó contenidos de humedad y materia volátil dentro de los rangos normales reportados. No obstante, el porcentaje de cenizas es alto y el de carbono fijo es bajo en comparación con materiales similares obtenidos a partir de residuos vegetales (19-21). Algunos autores han señalado que los contenidos de cenizas altos son debidos a la presencia de grandes cantidades de minerales en la biomasa de partida, específicamente, los tallos de las rosas pueden contener Fe, Cu, Mg, Na, K, entre otros metales. Estos metales, durante la pirólisis, pueden ubicarse entre los poros en formación, generando bloqueo y causando un detrimento del área superficial del material (20, 21).

Por su parte, el análisis elemental indica que el carbón activado tiene muy bajos contenidos de N, H y S y altos contenidos de C y O. Claramente, el alto contenido de O, se correlaciona con la presencia de grupos polares en la estructura del material lo cual está en concordancia con las observaciones realizadas a partir de los resultados obtenidos con espectroscopia IR.

El punto isoelectrónico (PZC) del carbón activado determinado fue de 6,90 tal como se observa en la tabla 1, esto implica que a valores de pH menores (como el que se utilizó en la reacción Fenton que es igual a 3,7) al PZC la superficie del material está cargada positivamente.

**Reacción Fenton:** Los experimentos catalíticos en la reacción Fenton, en este trabajo, fueron realizados empleando  $0,25\text{ mgmL}^{-1}$  del catalizador. Experimentos previos no reportados en este artículo, señalaron que por encima de  $0,5\text{ mgmL}^{-1}$  la remoción del colorante fue total con tiempos inferiores a 100 min. Es claro que un incremento en la concentración de carbón activado aumenta la remoción de colorantes orgánicos debido a una mayor área expuesta para la adsorción. No obstante, con el empleo de grandes cantidades de carbón activado, la adsorción va a ser más importante que la mineralización química y por tanto, a partir de resultados de este tipo, no es posible diferenciar los efectos del tratamiento mediante la reacción Fenton. Por esta razón, en esta investigación fueron usadas cargas del catalizador bajas en comparación con trabajos reportados en la literatura (4, 24-28).

Es posible afirmar que en el proceso heterogéneo se tienen ventajas respecto al homogéneo, dentro de ellas, que la formación de lodos es prácticamente nula, la reutilización del catalizador y su bajo costo (como es el caso de aquellos soportados en carbón activado). A escala laboratorio se puede utilizar un catalizador en polvo como el caso del empleado en el presente trabajo, pero a mayor escala se utilizan presentaciones diferentes como los estrusados o monolitos que no requieren filtración (20, 21).

En los experimentos en los que se empleó solamente el carbón activado, se observan diferencias considerables en la capacidad adsorbente del material en función del tipo de colorante. En efecto, como se verá más adelante, el CV evidenció una fuerte afinidad con el carbón activado la cual fue superior a la presentada por el NR5. Este resultado se puede explicar con base en el tamaño de la molécula del colorante el cual es mayor en el caso del NR5; fue considerado que entre mayor sea el tamaño molecular menor será la capacidad de la molécula para penetrar los poros del carbón activado lo que limita su adsorción en la superficie.

Por otra parte, ha sido reportado el carácter ácido de los colorantes, generalmente, en solución, el pH que tienen los colorantes es cercano a 4, por lo tanto, su coloración no cambia a estos rangos (17). En tal sentido, los resultados de estos blancos-control son igual al 0% de remoción así que no se incluyen en las figuras.

Dada la estructura química de los dos colorantes (**Figura 1**) se infiere que el CV estará de forma catiónica al pH de reacción mientras que el NR5 se encontrará en forma neutra (sulfitos no ionizados) lo cual supondría que la repulsión electrostática no favorece la adsorción del CV considerando el valor del PZC del soporte. Los resultados nos indican lo contrario, pues demuestran una fácil adsorción del CV mientras que la adsorción del NR5 es baja. Esto nos hace pensar en un mecanismo diferente al electrostático para la adsorción del CV el cual podría considerar su ingreso y retención física en los micro- y meso- poros del material en donde las restricciones estéricas son importantes especialmente para el NR5. En efecto, se puede tener en cuenta que el CV tiene un extremo hidrofóbico rico en electrones  $\pi$  que pueden favorecer la aproximación a la superficie porosa positiva del soporte dejando expuesta su parte catiónica hacia el exterior.

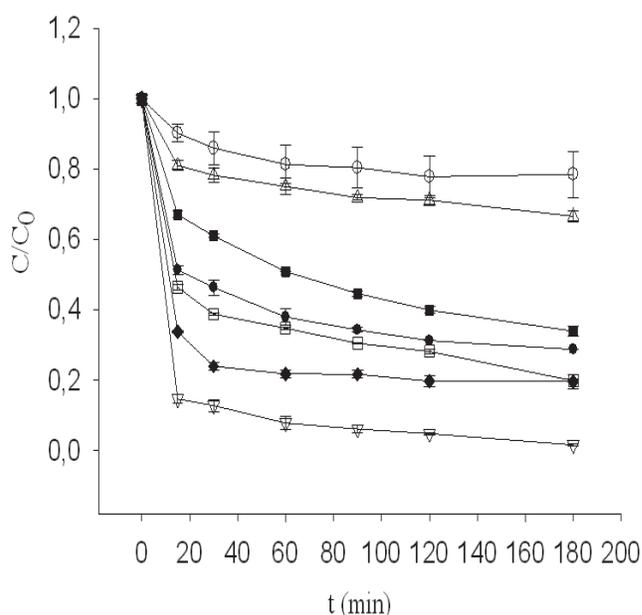
De otro lado, previo a la evaluación catalítica de cada uno de los sólidos sintetizados, se realizaron tratamientos de control únicamente con  $H_2O_2$  en donde se determinó que para ambos colorantes no se alcanzan porcentajes de remoción superiores al 3% después de 3 h de reacción los cuales no son significativos.

Se presentan las curvas cinéticas del proceso Fenton para el colorante NR5 empleando los catalizadores con diferentes cantidades nominales de Fe (**Figura 6**). En la curva, se aprecia que, mediante adsorción, el carbón activado (CA) es capaz de decolorar tan solo un 20% del total. Así mismo, la combinación de CA+ $H_2O_2$ , incrementa levemente la remoción del NR5, no obstante, se descarta que dicho aumento sea debido a que el CA active al  $H_2O_2$ , por lo que se supone que sea el producto de la capacidad oxidante intrínseca de este reactivo combinada con la adsorción sobre el CA.

Por otra parte, es posible observar que para todos los catalizadores de Fe existe una mayor remoción en comparación con el proceso de adsorción (CA), por lo que puede considerarse que la reacción Fenton se lleva a cabo de manera efectiva. Cuando la concentración de Fe aumentó, se registró un incremento en la remoción dentro del rango de 0 a 3% m/m de Fe observándose que el mayor porcentaje de remoción se logró con el catalizador de 3% m/m de Fe en un tiempo de 20 min. Sin embargo, con las mayores cargas de Fe (5 y 10%

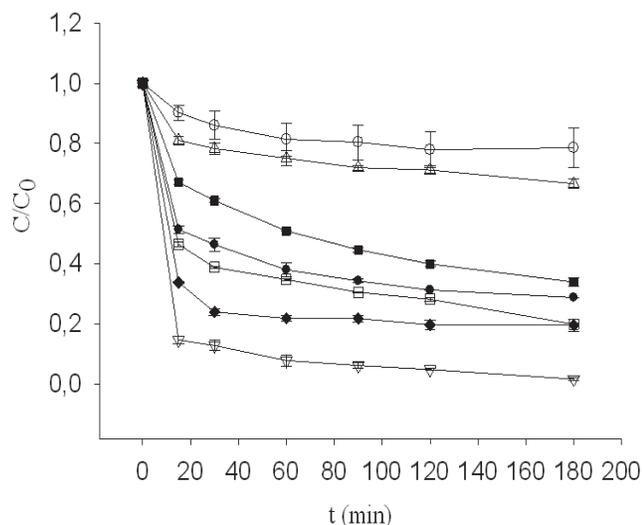
m/m) se observan bajos niveles de remoción siendo menores cuando incrementa el contenido de Fe.

Las grandes concentraciones de Fe pueden favorecer la formación de partículas del óxido activo de mayor tamaño las cuales pueden bloquear la porosidad del CA. Efectivamente, esta afirmación fue confirmada mediante DRX en donde se obtuvieron mayores tamaños de partícula a mayores cargas nominales. Este bloqueo desfavorece la capacidad adsorbente del CA y disminuye el área activa de los óxidos de hierro para que ocurra la reacción (29). En tal sentido, los resultados sugieren que para el NR5 existe un tamaño de partícula de máxima actividad que se obtiene con cargas del 3% de Fe.



**Fig. 6.** Curva de remoción de NR5 mediante la reacción Fenton. ○ CA (Carbón activado), ▲ CA+ $H_2O_2$ , □ 1%Fe/CA, ▼ 3%Fe/CA, ● 5%Fe/CA, ■ 10%Fe/CA, ◆  $FeSO_4+H_2O_2$ .

Se presentan las curvas de remoción para el CV luego de los tratamientos Fenton (**Figura 7**). Los resultados son claramente diferentes a los obtenidos para el NR5 indicando que la mayor remoción se alcanza con el catalizador con 1% m/m de Fe, demostrando, además, que para este colorante y con esa concentración de Fe, se necesitan más de tres horas de tratamiento para que se llegue a dar una remoción comparable con la obtenida para NR5.



**Fig. 7.** Curva de remoción de CV mediante la reacción Fenton.  $\circ$  CA (Carbón activado),  $\blacktriangle$  CA+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  $\square$  1%Fe/CA,  $\blacktriangledown$  3%Fe/CA,  $\bullet$  5%Fe/CA,  $\blacksquare$  10%Fe/CA,  $\blacklozenge$  FeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En el caso del CV, se observó que un incremento en el porcentaje de Fe no necesariamente significó un aumento en los porcentajes de remoción, de hecho se observó una disminución en función del contenido de Fe por encima del 1%. Estos resultados indican la fuerte influencia del tamaño de agregado del sitio activo en la degradación de esta molécula así como su alta resistencia química (3, 17).

A diferencia del NR5, la mayor remoción del CV se logra mediante adsorción sobre el CA y no mediante el proceso Fenton. Como se había discutido anteriormente, fue considerado que la diferencia de tamaños moleculares entre el CV y el NR5 es la explicación a este comportamiento. Efectivamente, las moléculas de menor tamaño como el CV tendrán mayor afinidad con la superficie del CA (3).

De acuerdo con los resultados, al ser la adsorción el mecanismo preferente de remoción del CV, el Fe presente en el soporte puede llegar a bloquear los sitios de adsorción del carbón lo que se tradujo en una disminución de la remoción alcanzada especialmente para altas cargas de Fe. Al respecto se afirma que la actividad catalítica de este tipo de materiales depende del tamaño de partícula, área superficial y volumen de poro específico (11, 12).

En la literatura, se ha reportado el tratamiento Fenton con carbón activado granular sobre el CV

obteniendo que la mayor remoción del colorante se da por la combinación de carbón activado, Fe y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y menor cuando se usa el carbón activado solo; estos resultados son diferentes a los reportados en el presente trabajo (30). El estudio reportado, señala que el cristal violeta puede ser removido por el método Fenton siempre y cuando el carbón no favorezca la adsorción del colorante y el Fe sea distribuido de una forma uniforme sobre la superficie del soporte.

En comparación con el proceso Fenton homogéneo, el catalizador del 3% de Fe presenta unos niveles de remoción de NR5 mayores lo cual señala la alta actividad del material. En caso contrario, para el CV se observa que la catálisis homogénea es el tratamiento más eficiente para la remoción alcanzando niveles casi idénticos a la adsorción.

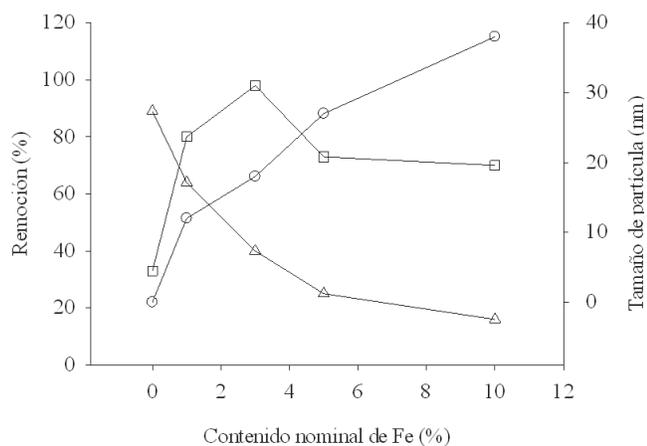
Se pueden observar (Tabla 2) las constantes cinéticas de pseudo-primer orden para las curvas de remoción (Figuras 6 y 7) (15-16). Los valores de las constantes guardan una correlación directa con las observaciones realizadas en las curvas indicando que, cinéticamente, la remoción es más rápida en el caso del NR5 dados los mayores valores de  $k$  (min<sup>-1</sup>). Es posible observar que las curvas de remoción en el caso de la catálisis homogénea presentan un mal ajuste al modelo de pseudo-primer orden dado un valor bajo de R<sup>2</sup> lo cual sugiere un mecanismo de reacción bastante diferente al de la catálisis heterogénea.

**Tabla 2.** Constantes cinéticas de las curvas de remoción obtenidas aplicando el modelo cinético de pseudo-primer orden.

Tratamiento	Negro reactivo 5		Cristal violeta	
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CA	0,00131	0,912	0,00992	0,917
CA+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,00113	0,969	0,00893	0,963
1%Fe/CA	0,00475	0,978	0,00361	0,936
3%Fe/CA	0,0125	0,981	0,00142	0,914
5%Fe/CA	0,0035	0,907	0,00163	0,845
10%Fe/CA	0,0041	0,969	0,00137	0,998
FeSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0013	0,851	0,0146	0,698

En la literatura, generalmente a este tipo de curvas se aplica el modelo de pseudo-primer orden debido al mejor ajuste de los datos, aunque en nuestros datos el ajuste no es el mejor, se podría considerar aceptable. Por otra parte, los valores de  $k$  se encuentran entre los rangos reportados en la literatura para este tipo de decoloraciones (15-18).

Se puede observar la correlación existente entre el porcentaje de remoción, el tamaño de partícula y el contenido de Fe (**Figura 8**). Como se mencionó anteriormente, el incremento del contenido de Fe está asociado con un mayor tamaño de partícula el cual presenta un crecimiento casi lineal; esta dependencia del tamaño de partícula indica que la reacción es sensitiva al tamaño del sitio activo tal y como lo afirmaron algunos autores (11, 12). La máxima remoción de NR5 (superior al 98%) se logra con tamaños de partícula cercanos a 20 nm, mientras que para el CV, la máxima remoción (63%) se logra con tamaños menores a 10 nm. Esta correlación reafirma lo discutido anteriormente respecto a los diferentes resultados obtenidos con los dos tipos de colorantes.

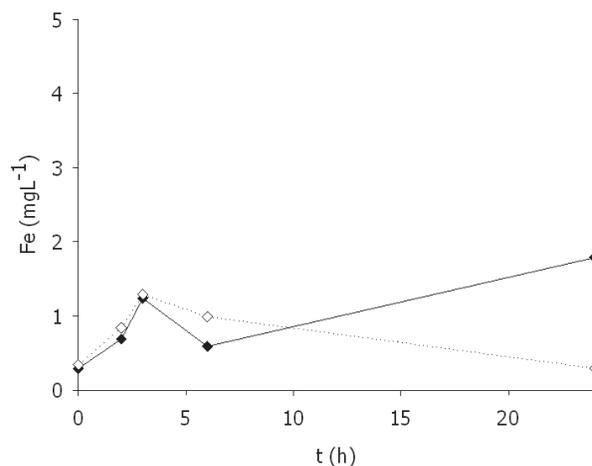


**Fig. 8.** Correlación entre el porcentaje de remoción luego de 3 h, tamaño de partícula y el contenido de Fe. El 0% de Fe corresponde al carbón activado. □ NR5, △ CV, ○ Tamaño de partícula.

Una de las grandes ventajas de la catálisis heterogénea frente a la adsorción y a la catálisis homogénea es la reusabilidad del catalizador pues desde su definición estricta, un catalizador es una sustancia que no se transforma durante la reacción.

No obstante, los catalizadores siempre sufren procesos de desactivación originados en diferentes aspectos tales como: acumulación de residuos, destrucción de superficie porosa, lixiviación de la fase activa, entre otros. En el presente trabajo, se realizaron experimentos de lixiviación para determinar la estabilidad de la fase activa del catalizador.

Se presentan los ensayos de lixiviación de Fe durante la reacción Fenton (**Figura 9**) en donde se puede apreciar la formación de Fe en solución por debajo de  $2 \text{ mgL}^{-1}$  en un tiempo muy superior al de operación que se empleó en este trabajo (24 h). Este resultado señala la estabilidad de la fase activa en el soporte lo que sugiere un anclaje químico (inmovilización) efectivo del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el carbón activado. Por otra parte, la lixiviación indica un aporte mínimo del Fe en solución a la reacción catalítica que pudiera sugerir un mecanismo homogéneo lo cual es coherente con los resultados de remoción obtenidos.



**Fig. 9.** Ensayos de lixiviación de Fe durante la reacción Fenton utilizando los dos catalizadores de mayor actividad frente a la remoción de los dos colorantes. ◇ 1% Fe/CA, ◆ 3% Fe/CA.

El Fe en solución no es considerado como un contaminante lo cual es un aspecto de resaltar en el proceso Fenton, de hecho en la legislación sobre aguas potables en Colombia (Resolución 2115 de 2007) no se incluye en la lista de sustancias químicas restringidas; tan solo la Comunidad Europea (Directiva 98/83 de 1998) lo incluye con un valor máximo admisible de  $0,2 \text{ mgL}^{-1}$ .

## Conclusión

Se obtuvo carbón activado a partir de los residuos de rosas mediante el método de pirólisis a 500 °C seguido de activación alcalina. Este proceso es una vía para la recuperación y valorización de material vegetal residual. El carbón activado presentó características básicas, presencia de grupos polares oxigenados, morfología compuesta por granos irregulares y porosos, alto contenido de cenizas y de oxígeno y un área superficial BET de 520 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

El carbón activado fue empleado como soporte del Fe para sintetizar catalizadores activos en el proceso Fenton utilizado en la remoción de colorantes sintéticos. Dicha remoción mediante el tratamiento fue dependiente del contenido de Fe en el rango de 0-10 % m/m lo cual se correlacionó con el tamaño de partícula del sitio activo, así mismo fue dependiente del tipo de colorante. La remoción de negro reactivo 5 alcanzó un máximo con 3% Fe mientras que para el cristal violeta fue registrada una disminución con el incremento del contenido de Fe. El sistema Fenton planteado en el presente trabajo es promisorio para la eliminación de colorantes sintéticos presentes en aguas contaminadas.

## Financiación

Proyecto: “Aprovechamiento de la biomasa residual de la rosa colombiana para la obtención de carbón activado y su potencial uso en la eliminación de níquel en medio acuoso diluido” código 004203 de la Vicerrectoría Académica de la Pontificia Universidad Javeriana.

## Conflicto de interés

Los autores arriba suscritos declaramos que no existe ningún conflicto de interés relacionado con la publicación de éste manuscrito.

## Referencias

- De Aragão-Umbuzeiro G, Freeman HS, Warren SH, De Oliveira D P, Terao Y, Watanabe T, Claxton L D. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere* 2005; **60** (1): 55-64.
- Ghosh SK, Doctor PB, Kulkarni PK. Toxicity screening of dye-contaminated river water using the Microtox system and its impact on microbial population. *Science of The Total Environment* 1993; **134** Supplement 2: 1211-1216.
- Lin Y, He X, Han G, Tian Q, Hu W. Removal of Crystal Violet from aqueous solution using powdered mycelial biomass of *Ceriporia lacerata* P2. *Journal of Environmental Sciences* 2011; **23** (12): 2055-2062.
- Liu X, Qiu M, Huang C. Degradation of the Reactive Black 5 by Fenton and Fenton-like system. *Procedia Engineering* 2011; **15**: 4835-4840.
- Gupta VKS. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. *Journal of Environmental Management* 2009; **90** (8): 2313-2342.
- Mezohegyi G, Van Der Zee FP, Font J, Fortuny A, Fabregat A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *Journal of Environmental Management* 2012; **102**: 148-164.
- Carneiro PA; Umbuzeiro GA; Oliveira DP; Zanoni MVB. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials* 2010; **174** (1-3): 694-699.
- Garrido-Ramírez EG, Theng BKG, Mora ML. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Applied Clay Science* 2010; **47** (3-4): 182-192.
- Herney-Ramirez J, Vicente MA, Madeira LM. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010; **98** (1-2): 10-26.
- Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 2003; **98** (1-3): 33-50.
- Carriazo J, Guélou E, Barrault J, Tatibouët JM, Molina R, Moreno S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research* 2005; **39** (16): 3891-3899.
- Carriazo JG, Molina R, Moreno S. A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. *Applied Catalysis A: General* 2008; **334** (1-2): 168-172.
- Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination* 2008; **223** (1-3): 152-161.
- Amin NK. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 2009; **165** (1-3): 52-62.
- Dong Y, Su Y, Chen W, Peng J, Zhang Y, Jiang Z. Ultrafiltration Enhanced with Activated Carbon

- Adsorption for Efficient Dye Removal from Aqueous Solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2011; **19** (5): 863-869.
16. Gómez V, Larrechi MS, Callao MP. Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon. *Chemosphere* 2007; **69** (7): 1151-1158.
  17. Chakraborty S, Chowdhury S, Das-Saha P. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers* 2011; **86** (4): 1533-1541.
  18. Cazetta AL, Vargas AMM, Nogami EM, Kunita MH, Guilherme MR, Martins AC, Silva TL, Moraes JCG, Almeida VC. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal* 2011; **174** (1): 117-125.
  19. Blanco-Martínez DA, Giraldo L, Moreno-Piraján JC. Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 2009; **169** (1-3): 291-296.
  20. Moreno-Piraján JC, Giraldo L. Study of activated carbons by pyrolysis of cassava peel in the presence of chloride zinc. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2010; **87** (2): 288-290.
  21. Rodríguez-Blanco G, Giraldo L, Moreno-Piraján JC. Carbon molecular sieves from carbon cloth: Influence of the chemical impregnant on gas separation properties. *Applied Surface Science* 2010; **256** (17): 5221-5225.
  22. Khorsand-Zak A, Majid WHA, Ebrahimzadeh-Abrishami M, Yousefi R, Parvizi R. Synthesis magnetic properties and X-ray analysis of  $Zn_{0.97}X_{0.03}O$  nanoparticles (X = Mn Ni and Co) using Scherrer and size-strain plot methods. *Solid State Sciences* 2012; **14** (4): 488-494.
  23. Xiao H, Peng H, Deng S, Yang X, Zhang Y, Li Y. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted  $K_2CO_3$  activation—Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. *Bioresource Technology* 2012; **111**: 127-133.
  24. Fan HJ, Huang ST, Chung WH, Jan JL, Lin WY, Chen CC. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification. *Journal of Hazardous Materials* 2009; **171** (1-3): 1032-1044.
  25. Jana S, Purkait MK, Mohanty K. Removal of crystal violet by advanced oxidation and microfiltration. *Applied Clay Science* 2010; **50** (3): 337-341.
  26. Lucas MS, Dias AA, Sampaio A, Amaral C, Peres JA. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Research* 2007; **41** (5): 1103-1109.
  25. Lucas MS, Peres JA. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments* 2006; **71** (3): 236-244.
  26. Meriç S, Kaptan D, Ölmez T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere* 2004; **54** (3): 435-441.
  27. Sun JH, Shi SH, Lee YF, Sun SP. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 2009; **155** (3): 680-683.
  28. Chen CC, Chen WC, Chiou MR, Chen SW, Chen YY, Fan HJ. Degradation of crystal violet by an FeGAC/ $H_2O_2$  process. *Journal of Hazardous Materials* 2011; **196**: 420-425.