Modificación con hierro de carbón activado para remover As en agua

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Maestro en Ciencias en Ciencia y Tecnología Ambiental

presenta:

Ing. Ana Cynthia Amparán Ochoa

Director de tesis: Dr. Guillermo González Sánchez
Codirector: Dr. Alejandro Robau Sánchez
Director externo: Dra Ma. Lourdes Ballinas Casarrubias.

Chihuahua, Chihuahua, Octubre 2007

Modificación con hierro de carbón activado para remover As en agua

NDICE

Resumen 1
1.Introducción 2
1.1.Problemática del arsénico 3
1.1.1.Naturaleza y origen del Arsénico 3
1.1.2.Efectos a la salud 5
1.1.3.Normatividad 7
1.1.4Situación en México 7
1.2.Tratamientos de remoción del arsénico en agua 9
1.3.Adsorción 11
1.4.Materiales adsorbentes para remover arsénico 11
1.5.Carbón activado 13
1.5.1.Adsorción de arsénico 15
1.5.1.1.Modificación del carbón activado 15
1.5.1.1.1.Modificación con agentes secuestrantes..... 16
1.5.1.1.2.Oxidación..... 16
2.Hipótesis 18
3.Objetivos.....19
4.Materiales y Métodos.....20
4.1.Materiales 20
4.2.Metodología 20
4.2.1.Caracterización de la materia prima 20
4.2.1.1.Humedad..... 20
4.2.1.2.Cenizas 21
4.2.1.3.Celulosa, hemicelulosa, lignina total y extractivos orgánicos 21
4.2.2.Activación..... 22
4.2.2.1.Lavado 24
4.2.3.Oxidación 24
4.2.3.1.Lavado 24
4.2.4.Impregnación con hierro..... 25
4.2.4.1.Impregnación preliminar 25
4.2.4.2.Impregnación a diferentes condiciones..... 25
4.2.4.3.Análisis de hierro 25
4.2.5.Remoción de arsénico..... 26
4.2.5.1.Comparación de tratamientos de impregnación de hierro 26

4.2.5.2.Isotermas ... 26
4.2.5.3.Análisis de arsénico ... 26
4.2.6.Caracterización del carbón activado ... 27
4.2.6.1.Adsorción con nitrógeno ... 27
4.2.6.2.Punto de carga cero ... 27
4.2.6.3.Titulación Boehm ... 28
4.2.6.4. Espectroscopia de Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) ... 29
4.2.6.5. Microscopía de barrido electrónico y espectroscopía de dispersión electrónica (SEM/EDS) ... 30
5.Resultados ... 31
5.1.Caracterización de la materia prima ... 31
5.2.Activación ... 32
5.2.1.Lavado ... 34
5.2.2.Caracterización ... 34
5.2.2.1.Adsorción de nitrógeno ... 34
5.2.2.2.Punto de carga cero ... 36
5.2.2.3.Titulación Boehm ... 37
5.2.2.4.FTIR ... 37
5.2.2.5.SEM/EDS ... 38
5.3.Oxidación ... 39
5.3.1.Lavado ... 39
5.3.2.Caracterización ... 39
5.3.2.1.Adsorción con nitrógeno ... 39
5.3.2.2.Punto de carga cero ... 40
5.3.2.3.Titulación Boehm ... 41
5.3.2.4.FTIR ... 42
5.4.Impregnación con hierro ... 44
5.4.1.Impregnación preliminar ... 44
5.4.1.1.SEM/EDS ... 45
5.4.2.Cinética de adsorción de hierro ... 45
5.4.3.Lavado ... 52
5.4.4.Caracterización ... 53
5.4.4.1.Adsorción con nitrógeno ... 53
5.4.4.2.FTIR ... 53
5.4.4.3.SEM/EDS ... 54
5.5.Remoción de Arsénico ... 57
5.5.1.Comparación entre carbones impregnados con hierro en diferentes condiciones ... 57
5.5.2.Isotermas ... 58
5.5.3.Caracterización ... 62
5.5.3.1. SEM/EDS ... 62
6.Conclusiones ... 63
7.Recomendaciones para investigación posterior ... 65
8.Bibliografía ... 66
9.Anexos ... I
Índice de figuras ... iii
Índice de tablas ... i

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1. Características de tratamientos fisicoquímicos de remoción de As en agua.....10
- Tabla 2. Características de la materia prima del carbón activado 31
- Tabla 3. Parámetros de activación preliminares.....32
- Tabla 4. Comparativo de parámetros de activación 33
- Tabla 5. Referencias de activación de algunos materiales lignocelulósicos.....33
- Tabla 6. Área superficial y microporosidad de las muestras de carbón activado lavado y sin lavar.....35
- Tabla 7. Valor del pH del punto de carga cero del carbón activado lavado.....36
- Tabla 8. Grupos funcionales por titulación Boehm del carbón activado lavado.....37
- Tabla 9. Comparativo de carbón activado sin lavar (a) y lavado con ácido (b) por SEM/EDS.....37
- Tabla 10. Valores del pH final del agua de lavado de los carbones oxidados.....39
- Tabla 11. Área superficial y microporosidad para los carbones activados oxidados.....39
- Tabla 12. Valores de pHpzc para los carbones oxidados.....40
- Tabla 13. Grupos funcionales determinados por titulación Boehm 41
- Tabla 14. Bandas en FTIR encontradas en el espectro de los carbones activados oxidados.....43
- Tabla 15. Porcentaje en peso de hierro en muestras de carbón oxidado y sin oxidar por SEM/EDS durante la impregnación preliminar.....45
- Tabla 16. Remoción de hierro en impregnación de muestras con control de pH usando solución amortiguadora acido acético/acetato 51
- Tabla 17. Referencias sobre remoción de hierro en algunos adsorbentes.....52
- Tabla 18. Valores de pH final del agua de lavado de los carbones impregnados con hierro.....53
- Tabla 19. Área superficial y microporosidad para los carbones activados impregnados con hierro.....53
- Tabla 20. Análisis elemental por EDS de las muestras COB12 y CSB13 lavadas y sin lavar 55
- Tabla 21. Análisis elemental por EDS para las muestras CSS y CSN 55

- Tabla 22. Parámetros de las ecuaciones de los isotermas de adsorción ajustadas a Langmuir y Freundlich..... ……..59
- Tabla 23. Parámetros obtenidos del mejor ajuste de las isotermas de adsorción para las muestras COB y CSB .....……60
- Tabla 24. Referencias de remoción de As con carbón activado.....61
- Tabla 25. Análisis elemental por EDS de carbón activado impregnado con hierro en medio controlado por solución amortiguadora despúes de remover arsénico.....62
- Tabla 26. Valores de pH inicial y al equilibrio para el carbón activado lavado IX
- Tabla 27. Valores de pH inicial y al equilibrio para el carbón activado oxidado con HNO3 por 2horas..... IX
- Tabla 28. Valores de pH inicial y al equilibrio para el carbón activado oxidado con HNO3 por 4 horas..... X
- Tabla 29. Valores de pH inicial y al equilibrio para el carbón activado oxidado con HNO3 por 6 horas..... XI
- Tabla 30. Análisis de varianza para los datos del pHpzc de los carbones oxidados..... XII

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema general de la metodología realizada 22
- Figura 2. Molino de rodillos..... 22
- Figura 3. Reactor y cámara térmica Thermoline 23
- Figura 4. Esquema del proceso de activación..... 23
- Figura 5. Sistema de reflujo para oxidación..... 28
- Figura 6. Grupos funcionales ácidos..... 28
- Figura 7. Obtención del punto de equivalencia en la retitulación de la solución de hidróxido de sodio en contacto con el carbón oxidado por dos horas 29
- Figura 8. Isoterma de adsorción de nitrógeno..... 35
- Figura 9. Obtención del pHpzc del carbón activado lavado 36
- Figura 10. Espectro FTIR por ATR para el carbón activado lavado 37
- Figura 11. Isoterma de adsorción de nitrógeno para los carbones activados oxidados y sin oxidar..... 40
- Figura 12. Espectro FTIR por ATR de carbones oxidados y sin oxidar 43
- Figura 13. Impregnación preliminar de adsorción de Fe en un carbón oxidado y sin oxidar..... 44
- Figura 14. Estudio de equilibrio de la impregnación con hierro de las muestras CSS (A) y CSN (B)..... 46
- Figura 15. Estudio de equilibrio de la impregnación con hierro de las muestras COS (A), . 47
- Figura 16. Estudios de equilibrio de la impregnación de las muestras CSB(A) y COB(B). . 48
- Figura 17. Cinética promedio de impregnación con Fe 49
- Figura 18. Cantidad de hierro impregnada en las muestras de carbón activado oxidado y sin oxidar..... 49
- Figura 19. Diagrama de equilibrio en función del pH para la solución ferrosa 0.2M. 50
- Figura 20. Diagrama de equilibrio en función del pH de la solución ferrosa 0.2M con adición de amortiguador de acetato..... 51
- Figura 21. Espectro FTIR en ATR de las muestras de carbones impregnados con hierro CSB y COB. 54
- Figura 22. Imágenes en SEM de las muestras CSS yCSN 56

- Figura 23. Remoción de arsénico con carga de carbón activado (CA) impregnado con hierro de 3g L^{-1}. 57
- Figura 24. A) Remoción de arsénico a diferentes cargas de carbón de CA con diferentes condiciones de impregnación de hierro. B) Remoción de arsénico entre los carbones activados sin impregnar e impregnados con hierro usando 0.3g L^{-1} contra la cantidad de hierro impregnado. 58
- Figura 25. Isotermas de adsorción de arsénico de los carbones activos impregnados con hierro en medio regulado por una solución amortiguadora de ácido acético/acetato 2.7/1.5M. pH 3-4. 30ºC. Símbolos: datos; líneas: ajuste. 60
- Figura 26. Remoción de arsénico por carga de carbón activado impregnado con hierro.... 61
- Figura 27 Obtención del pHpzc del carbón oxidado por 2 horas X
- Figura 28 Obtención del pHpzc del carbón oxidado por 4 horas XI
- Figura 29 Obtención del pHpzc del carbón oxidado por 6 horas XII

RESUMEN

El carbón activado (CA) es un versátil adsorbente que puede modificarse para remover arsénico en agua. Carbón proveniente de madera de encino se activó físicamente para su posterior impregnación con hierro con el fin de remover As (V) en agua. El CA se oxidó con ácido nítrico a 360K. La oxidación le confirió al CA grupos funcionales ácidos. El CA oxidado, así como su contraparte (CA sin oxidar) se impregnaron con hierro usando una solución de cloruro ferroso y agregando NaClO para oxidar al hierro. La impregnación se realizó controlando el pH, por encima del pH_{pzc}, por dos métodos, uno usando hidróxido de sodio y el otro con un amortiguador de acetato. El CA oxidado, cuya impregnación con hierro fue en medio controlado por el amortiguador, adsorbió la mayor cantidad de hierro por gramo de carbón (62 mg g^{-1}). El CA sin oxidar impregnado con hierro por medio controlado con solución amortiguadora removió la mayor cantidad de arsenato en agua, con una remoción del 95% usando 0.5 g L^{-1} del CA modificado a partir de una solución de arsenato inicial de 200 μg L^{-1}. La oxidación del CA mejoró la impregnación con hierro cuando se controló el pH en presencia de acetato en solución. El CA modificado removió mejor el arsenato en agua.

Activated carbon (AC) is a versatile adsorbent, that can be modified for arsenic removal. Char from coast live oak was physical activated and then impregnated with iron for As (V) removal. AC was oxidized with nitric acid at 360K. Oxidation gives AC acidic surface functional groups. Oxidized AC and its counterpart (unoxidized carbon) were impregnated with iron using ferrous chloride and NaClO to oxidize iron. The iron modification was made controlling pH, above pH_{pzc}, by two methods one using sodium hydroxide and the other using an acetate buffer. Oxidized AC who was impregnated with iron using acetate buffer pH control best removes arsenate with a 95% removal using 0.5 g L^{-1} of modified AC from a 200 μg L^{-1} initial arsenate solution. Oxidized AC improves impregnation with iron when pH was controlled using buffer. Iron modified AC improves arsenate removal.

NTRODUCCIÓN

El carbón activado (CA) es un adsorbente eficaz de una gran variedad de compuestos orgánicos. En cuanto a la remoción de compuestos inorgánicos, la atención se ha dirigido a su uso potencial en el tratamiento del agua en la remoción de diferentes contaminantes: metales pesados (como plomo (Issabayeva et al., 2006), hierro (bin Jusoh et al., 2005; Üçer et al, 2005; Onganer y Çigdem,1998; Pakula et al., 1998) y cobre (Chen et al, 2003; Monser y Adhoum, 2002)), percloratos (Na et al., 2002), flúor (Abe et al., 2004; Leyva et al, 1999) y arsénico (Gu et al., 2005; Mondal et al., 2006), entre otros.

El arsénico es un contaminante de remoción prioritaria tanto en agua como en suelo y aire, ya que es un elemento cancerígeno y mutagénico en seres humanos (Yamamura et al., 2005; Mondal et al., 2006). Este contaminante puede ser tanto de origen natural como antropogénico y sin importar la procedencia, debido a su solubilidad y las condiciones fisicoquímicas apropiadas que se presenten, éste puede llegar a los mantos acuíferos poniendo en riesgo la salud de las poblaciones abastecidas por ellos.

En México, alrededor de 2 millones de personas se encuentran expuestas al arsénico en una zona que comprenden los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Zacatecas, San Luis Potosí, Hidalgo, Guanajuato y Morelos (CNA, 1999). La OMS desde 1993 estableció un límite máximo permisible en agua potable de 0.01mg L^{-1} (Yamamura et al., 2005). En México a partir del 2000 se modifica la NOM-127-SSA-1994 para agua potable disminuyendo gradualmente el límite máximo permisible de 0.05 mg L^{-1} hasta 0.025 mg L^{-1} en el 2005. Esto aumenta la necesidad de métodos de tratamiento efectivos, de fácil operación y poco costosos.

La coagulación/precipitación es una técnica muy utilizada para remover arsénico ya que es poco costosa y de fácil manejo, sin embargo se recomienda cuando se desean remover varios contaminantes además del arsénico como aquellos relacionados a la dureza del agua o sólidos suspendidos. Uno de los inconvenientes que se presentan con este tipo de tratamientos es la complejidad de su operación para su aplicación en agua subterránea (Mondal et al., 2006).

Cuando se requiere tecnología exclusiva para remover arsénico se utilizan procesos de adsorción, intercambio iónico u ósmosis inversa. Dentro de estos procesos, la adsorción resulta la menos costosa. Entre los adsorbentes usados y/o probados para la remoción de arsénico en agua se encuentran: la alúmina activada, zeolitas, carbón activado, hematita, greensand, arcillas, entre otros (Mondal et al., 2006; Johnston et al, 2003; EPA, 2000).

El carbón activado tiene la ventaja de poseer una amplia área superficial para adsorber diversas especies moleculares; sin embargo, no es un buen adsorbente de aniones como el arsenato. Aún así, el carbón es un material muy versátil al que se puede modificar su estructura superficial para mejorar la remoción de determinado compuesto. El carbón activado puede ser producido de una gran variedad de residuos agroindustriales.

El estado de Chihuahua es considerado uno de los Estados líderes de producción forestal con mayor producción maderable del país (Semarnat, 2003), y por tanto un gran generador de desechos lignocelulósicos. La madera de encino, después de la de pino, es la más aprovechada a nivel nacional, con un 9% de la producción forestal. Chihuahua es el segundo Estado con mayor producción maderable de encino usándose principalmente (97%) para la extracción de celulosa (de la Paz et al., 2000). Otro de los usos potenciales de los desechos maderables estriba en la producción de carbón activado.

Diversos autores han demostrado que la remoción de arsénico aumenta cuando el carbón activado se impregna con diferentes metales de transición como hierro, cobre y zirconio (Gu et al., 2005; Oremland y Stolz, 2003; Rajakovic, 1992; Manju et al., 1998), los cuales tienen gran afinidad química con el metaloide. La impregnación con zirconio es una de las más efectivas, incluso frente a diversos materiales adsorbentes. No obstante, tiene la desventaja de que libera trazas de iones zirconilo, compuestos que han sido clasificados como tóxicos, por lo que no puede usarse en agua de consumo humano (Daus, et al., 2004). La impregnación del carbón con hierro ha sido eficiente para la remoción de arsenato en agua (Gu et al., 2005; Reed et al., 2000; Huang y Vane, 1989). Y aunque el arsenito, la especie más tóxica, predomina en condiciones anaeróbicas como en las aguas subterráneas, su tratamiento puede realizarse en condiciones oxidantes donde el arsenato predomine.

1.1 PROBLEMÁTICA DEL ARSÉNICO

1.1.1 Naturaleza y origen del Arsénico

El arsénico es un metaloide grisáceo con brillo metálico, el cual se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza asociado con metales como oro, cobre, plomo, hierro, níquel y zinc. Éste puede ser parte de compuestos orgánicos e inorgánicos, la mayoría de estos compuestos son polvos blancos o incoloros, sin olor y sin un sabor característico, lo cual hace al arsénico imperceptible en el agua o la comida (Yamamura et al., 2003). Las especies orgánicas como ácido monometil-arsénico y ácido dimetil-arsénico son las más comunes. En forma inorgánica el arsénico puede existir en cuatro estados de oxidación As(-III), As(0), As(III), y As(V). El estado elemental es raro encontrarlo, se presenta en forma de arsina, un gas muy tóxico que puede emanar de ambientes anóxicos (Oremland y Stolz, 2003).

El arsénico se presenta en la naturaleza en formas minerales de las cuales en su mayoría son arsenatos (60%) y el resto sulfuros, sulfosales, arsenitos, óxidos y silicatos (arsenopirita). El arsenato es adsorbido por minerales como ferrihidrita y alúmina mientras que el arsenito se adsorbe en pocos minerales y con menor fuerza que el arsenato.

La movilización del arsénico se debe a diversos factores, químicos, físicos o biológicos. Uno de los mecanismos principales es la competencia de aniones orgánicos con el arsénico por sitios en los minerales o sedimentos. También se ha observado que la actividad microbiana contribuye con la movilización del arsénico junto con la materia orgánica promoviendo la reducción del arsenato adsorbido en minerales como ferrhidrita. Por tanto, ya sea por disolución natural, desintegración de rocas, erosión o por acción de los microrganismos, el arsénico puede llegar a aguas subterráneas y geotermales, sobre todo en forma de arsenito, la especie más móvil. En valores de pH comunes al agua subterránea, el arsenato (As(V)) se encuentra cargado negativamente como oxianiones $H_2AsO_4^-$ o $HAsO_4^{2-}$, mientras que el arsenito (As(III)) lo hace como especie neutra $H_3AsO_3^0$. En el agua se pueden encontrar también organoarsenicales metilados los cuales se encuentran en los productos de excreción de la biota acuática e incluso de excreciones urinarias de animales, incluyendo al hombre (Oremland y Stolz, 2003).

En América Latina la contaminación por arsénico es principalmente natural de origen geológico. En América del Sur está asociado con el vulcanismo terciario y cuaternario desarrollado en la Cordillera de Los Andes, mientras que en México, se debe a que está dentro de un cinturón volcánico y tiene suelos ricos en arsénico que contaminan los mantos freáticos debido a procesos de lixiviación natural (Planer, 2000).

Por otra parte, los compuestos de arsénico siguen siendo ampliamente utilizados en la industria y el comercio contribuyendo directa e indirectamente en la contaminación de suelo, agua y aire. Algunos procesos que utilizan arsénico pueden liberar al ambiente compuestos de arsénico en pequeñas partículas que pueden asentarse y lavarse con la lluvia debido a su solubilidad en agua, pudiendo, incluso, llegar hasta mantos freáticos. Las personas se exponen cuando trabajan con estos compuestos de manera directa o mediante los subproductos que se generan en los procesos. Algunos usos del arsénico de acuerdo a los sectores económicos (Nriagu, 1994) son:

Agrícola. Se utiliza en la producción de insecticidas, herbicidas, alguicidas, estimulantes de crecimiento para plantas y en la preservación de la madera (trióxido de arsénico), uno de los mercados más grandes de este compuesto en los Estados Unidos.

Ganadero. Compuestos, como el ácido arsenílico, son usados como estimulantes de crecimiento para aves y prevención de enfermedades como disentería en puercos.

Salud. En algunos países en desarrollo siguen usándose algunos compuestos para fines medicinales para combatir sífilis, tripanosomiasis y amibiasis.

Industrial. Los compuestos arsenicales se usan en la fabricación de una amplia variedad de productos como pigmentos para pinturas y colorantes, vidrio, semiconductores,

cerámicos, catalizadores y juegos pirotécnicos. Además de usarse en otras actividades como la disposición de residuos químicos industriales, la producción y el almacenamiento de armas químicas (fenildicloroarsina, difenilcloroarsina, difenilcianoarsina).

Metalurgia. El arsénico metálico se usa en la fabricación de aleaciones con plomo y cobre y en aleaciones de plomo-antimonio para baterías.

Además del agua que ingerimos, el arsénico puede encontrarse en la comida. El pescado y los mariscos contienen grandes cantidades, otros alimentos como el arroz, los hongos y el pollo también son fuentes de arsénico (Yamamura et al., 2003). Por fortuna, estas plantas y animales asimilan el arsénico y lo convierten en arsenobetaina o arsenoazúcares, compuestos orgánicos no tóxicos (Mondal et al., 2006).

1.1.2 Efectos a la salud

El primer caso de problemas de salud a causa del arsénico se presentó en Taiwán en 1968. En Chile este problema se presentó en los años setenta mientras que en Bengala Occidental en la India se inicio en la década de los ochentas. Sin embargo el caso de contaminación por arsénico más grande se presentó en los principios de los años noventas en Bangladesh. Esto ocasionó la exploración del problema más a fondo ya que no se conocía mucho al respecto. A partir de esta situación varios países como China, E.U.A., México, Argentina, Bolivia, Grecia, Hungría, Ghana, Vietnam entre otros, comenzaron a reconocer la presencia de este elemento en agua (Nriagu, 1994b).

Las principales vías de exposición son por ingestión y por inhalación. Al ser ingerido el arsenito se oxida parcialmente a arsenato y el arsenato se reduce en parte a arsenito, estos se absorben en el tracto gastrointestinal y son transportados en una mezcla arsenato-arsenito hasta la sangre donde se unen con los grupos sulfhidrilo en proteínas y compuestos como la cisteína y el glutatión. Después de 24 horas de ser ingerido, el arsénico se concentra en hígado, riñones, pulmones y tracto gastrointestinal. En el hombre, parte del arsénico es metilado en el hígado para formar compuestos menos tóxicos. El arsénico metilado (orgánico) y el inorgánico son excretados principalmente en orina, aunque también se desecha por heces (Yamamura et al., 2003).Después de dos a cuatro semanas el arsénico, que no se excretó, se halla en el cabello, uñas y piel debido a su afinidad por los sulfhidrilos en la keratina.

A nivel celular, el arsénico afecta la respiración en la mitocondria de dos formas: el arsenito actúa desactivando enzimas esenciales en el ciclo del ATP reaccionando con los grupos sulfhidrilo de éstas y por otro lado el arsenato interfiere en la fosforilación oxidativa debido a su competencia por el fosfato, este efecto se define como arsenólisis.

La intoxicación por arsénico puede ocurrir en dos grados: agudo o crónico. El arsénico afecta varios sistemas como el gastrointestinal, neurológico, hematológico, renal, respiratorio y dermatológico. Los efectos inmediatos después de ingerir altas dosis de arsénico son vómitos, diarrea, hemorragias gastrointestinales, lo cual puede llevar a coma e incluso la muerte. La exposición crónica causa hipertensión, enfermedades cardiovasculares y respiratorias, diabetes *mellitus* y cáncer de riñón, vejiga, hígado o piel. Los efectos pueden presentarse después de una exposición prolongada, por ejemplo, la hiperpigmentación y la hiperqueratosis

palmar o plantar, ambas enfermedades cutáneas, pueden aparecer después de años de exposición ingiriendo agua con dosis tan bajas como 5 a 10 $\mu g\ L^{-1}$ (Mondal et al, 2006; Yamamura et al; 2003).

Las dosis letales por ingestión aguda reportadas están el rango de 1 a 3 mg kg^{-1} al día en personas adultas, mientras que por ingestión crónica las dosis son menores variando de 0.01 a 0.1mg kg^{-1} (Yamamura et al., 2003) por día.

En cuanto a su genotoxicidad, el arsénico puede provocar efectos mutagénicos, reproductivos y cancerígenos. La mutagénesis involucra el daño por inducción del ADN y una gran variedad de alteraciones genéticas que pueden no solo causar daños genéticos transmisibles sino también los que pueden causar cáncer en la población expuesta. Después del estudio de un sin número de casos, se ha concluido que el arsénico provoca este daño genético inhibiendo la reparación y metilación del ADN. El arsenito se ha demostrado que es más dañino y genotóxico que el arsenato. El efecto genotóxico se ha observado tanto por vía respiratoria como oral con arsénico inorgánico, sin embargo no se ha observado este efecto en su forma orgánica (Yamamura et al., 2003).

El efecto del arsénico en las cuestiones relacionadas a la reproducción es diferente según el origen del arsénico. El arsénico orgánico se acumula en la placenta mientras que el inorgánico cruza la placenta y afecta el desarrollo del feto traducido en malformaciones (cardiacas y urogenitales las más comunes) dependiendo del tiempo de exposición. Algunos estudios muestran una mayor frecuencia de abortos en mujeres expuestas. En cierto mamíferos se ha observado un efecto teratogénico cuando se administra arsénico vía sanguínea sin embargo se tienen poca evidencia que este efecto se presente por exposición oral o inhalación.

En numerosos casos de exposición prolongada con arsénico, sobre todo en personas involucradas en minas o con pesticidas, se encuentra una mayor incidencia de cáncer de pulmón o tracto respiratorio, además de algunos casos de cáncer gástrico y vejiga urinaria. Por otro lado en personas tratadas médicamente con arsénico hay una mayor incidencia en presentar carcinomas en la piel (Nriagu, 1994b).

En síntesis, la toxicidad del arsénico depende de varios factores: como el estado de oxidación del elemento (arsenito, arsenato), composición química (orgánico, inorgánico) y la sensibilidad de las personas (genética, metabolismo, dieta, estado de salud, sexo). Por tanto la respuesta a la intoxicación con arsénico puede ser diferente en cada organismo. Esto tiene que ver en cierta manera en la habilidad del cuerpo para metilar y por tanto eliminar el arsénico. Las personas más vulnerables son los niños y aquellas personas con desnutrición. En la alimentación se ha observado la importancia de ciertos compuestos en la dieta como metionina, cisteína, vitamina B_{12}, ácido fólico y elementos como selenio y el zinc sin embargo el papel que desempeñan muchos de estos no es muy claro aún. El selenio se ha observado que disminuye efectos teratogénicos ya que al parecer forma un complejo con el arsénico que es excretado con mayor rapidez del cuerpo que el arsénico o el selenio por si solos.

Hasta ahora no hay una terapia médica específica para prevenir o tratar la arsenicosis. Esta enfermedad puede ser reversible si se deja de consumir el agua contaminada en etapas tempranas. Sin embargo el problema es generalmente reconocido muy tarde.

En caso de exposición aguda la concentración de arsénico a lo largo del cabello sirve para estimar el tiempo de exposición. El problema de usar este biomarcador es la dificultad de distinguir el arsénico que se incorporó desde el sistema circulatorio o el que se unió externamente por ejemplo cuando se lava con agua contaminada con arsénico (SADW, 1999).

1.1.3 Normatividad

En 1958 la Organización Mundial de la Salud (OMS) consideraba al arsénico como sustancia tóxica en agua potable, estableciéndose 0.20 mg L^{-1} como concentración máxima admitida. En 1963 se redujo a 0.05 mg L^{-1} sin una razón discutida aparentemente. Después en 1983 el arsénico subió a la categoría de sustancia inorgánica de significancia para la salud, apoyados por estudios en China y Chile.

En 1993 el límite máximo permisible por la OMS disminuyó hasta 0.01 mg L^{-1} considerándose como compuesto cancerígeno con suficiente evidencia en humanos. La Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (EPA) en el 2001 disminuyó la concentración máxima permitida de 0.05 a 0.01 mg L^{-1}. Actualmente se está planteando reducirlo hasta 0.005 mg L^{-1}. ya que existen casos de cáncer a causa de exposición crónica con dosis, incluso, menores a este límite (Yamamura et al, 2003).

A pesar de la iniciativa de la OMS de disminuir el límite, diversos países como Bangladesh, India, Pakistán, Taiwán, China y Vietnam, entre otros, no han podido bajar sus límites (Mondal et al, 2006). En México en el 2000 se modifica la NOM-127-SSA-1994 para agua potable y fue bajando el límite por año de 0.05 mg L^{-1} hasta el nuevo límite máximo permisible de 0.025 mg L^{-1} en el 2005.

En el caso de agua para consumo animal y de riego las concentraciones permitidas son mucho mayores ya que se manejan concentraciones de 200 mg L^{-1} hasta 5000 mg L^{-1} para animales y para riego menos de 1000 mg L^{-1} según lo planteado por EPA en 1973 (Planer, 2000).

1.1.4 Situación en México

En México el agua subterránea representa un 50% de las fuentes permanentes de abastecimiento de consumo humano, incluso en zonas lluviosas. Abastece 1/3 de la zona de riego del país, es decir alrededor de 2 millones de hectáreas. Alrededor de un 70% de las ciudades y zonas rurales del país (55 millones de habitantes aproximadamente) se abastecen de agua subterránea (Arreguín, 2006).

La recarga media de los acuíferos es de alrededor de 77km^3 por año sin embargo esta reserva disminuye aproximadamente 5400 hm^3 por año con el consecuente abatimiento de manantiales, lagos, humedales. Por otro lado se ha visto la necesidad de invertir en la

búsqueda de nuevos pozos o en el aumento de la profundidad de los ya existentes (Arreguín, 2006).

La contaminación por arsénico en agua es de origen natural principalmente pero también se debe en parte a la minería y el uso de plaguicidas organo-arsenicales. Algunos de estos plaguicidas son herbicidas utilizados principalmente en el cultivo de algodón y otros son insecticidas o fungicidas (SADW, 1999).

El contenido natural de arsénico en el agua subterránea (0.5-5000 $\mu g\ L^{-1}$) ha incrementado la necesidad de un fuerte control en la calidad del agua sobre todo en las zonas áridas y semiáridas del país.

En el país, la región lagunera es una zona muy estudiada por efecto de la alta contaminación del agua por arsénico. En esta región la población se dedica a la producción de algodón, productos lácteos e industrialización de metales. Su principal fuente de contaminación es probablemente el agua subterránea ya que su substrato es rico en arsénico, sin embargo también se menciona el uso de pesticidas organoarsenicales antes de 1945 (Planer, 2000). El arsénico en esta zona se presenta en forma pentavalente principalmente, sin embargo se ha llegado a encontrar en algunas muestras provenientes de agua subterránea hasta el 50% en forma trivalente (Nriagu, 1994).

Durante el manejo y disposición de jales minerales, uno de los principales problemas de contaminación es el drenaje ácido, producto de la oxidación de minerales sulfurosos. Es por esto que se han desarrollado investigaciones para la propuesta de una metodología de evaluación para el peligro potencial que representan los jales activos e inactivos en sitios mineros en México. Entre los principales resultados obtenidos se observa que la formación de minerales secundarios como arsenatos de metales de transición como anglesita ($PbSO_4$),o goetita aunado a la quimisorción de aniones y cationes en superficies de oxohidróxidos de Fe, calcita y arcillas parecen estar controlando la solubilidad de elementos potencialmente tóxicos como As, Pb, Cu, Zn y Fe (Armienta et al., 2005).

Los acuíferos a lo largo de la Sierra Madre Occidental con concentraciones de arsénico mayores a la norma son los siguientes: Meoqui-Delicias, Jiménez-Camargo, Conejos-Médanos, Valle de Juárez, Aldama-San Diego y Parral-Valle del Verano. Otros estados que tienen la problemática del arsénico en sus aguas subterráneas son Sinaloa, Sonora y Guanajuato (Mejía, 2006; CNA, 1996; Rodríguez et al., 2006).

En Chihuahua en la zona sur de la Sierra El Cuervo, se encuentran aguas termales con concentraciones de arsénico superiores al límite de 0.025 mg L^{-1}. En esta zona un proceso hidrotermal secundario depositó el arsenato en las tobas riolíticas y por erosión y disolución se liberaron los componentes mineralógicos de la roca incluyendo el arsénico. Por efecto del agua de lluvia, el arsénico se infiltró en el subsuelo a través de abanicos aluviales hasta alcanzar el acuífero. Además, la presencia de aguas termales en la zona están promoviendo una mayor disolución del tóxico incrementando su concentración por arriba de la norma oficial mexicana en el área de influencia (Rodríguez et al., 2006).

Dada esta información acerca del estado de la calidad del agua en el Estado, la Junta Central de Agua y Saneamiento ha instalado 86 plantas de osmosis inversa con capacidad de 1000 a 1500 L por día para remover arsénico, flúor y hierro principalmente en zonas rurales (Martínez, 2004).

Actualmente se encuentra en acción un programa para el control de los acuíferos, llamado Manejo Sostenible del Agua Subterránea (MASAS) que incluye la titulación de los usuarios (REPDA), 25 Consejos de cuenca con 71 comités técnicos auxiliares y el apoyo de diversas instituciones como CONACYT, el Banco Mundial y la OMS. También se encuentra en gestión la NOM 014 CNA 2002 sobre los requisitos para la recarga artificial de un acuífero (Arreguín, 2006).

1.2 TRATAMIENTOS DE REMOCIÓN DEL ARSÉNICO EN AGUA

Debido a que la principal vía de exposición del arsénico es por ingestión y el agua es la fuente más importante de arsénico, su tratamiento requiere de métodos para remover este metaloide del agua potable y de aguas residuales, para que no contamine suelo o incluso llegue a mantos acuíferos.

Al escoger un tratamiento se deben de tener en cuenta varios factores para obtener los mejores resultados como lo son (EPA, 2002).

- Concentración de arsénico en el afluente
- Concentración deseada en el efluente
- El sistema y la infraestructura existente,
- La necesidad de tratar otros contaminantes además del arsénico
- La fuente del agua
- Otros solutos presentes en el agua
- Región donde se usará el método
- Tamaño de la población o grupo poblacional a beneficiar
- Disposición de residuos
- Costos globales que implica el proceso.

El arsénico puede ser removido por métodos fisicoquímicos y biológicos. Para un mejor desempeño del método, se recomienda la oxidación previa del As(III), especie más soluble, a As(V), menos insoluble (Mondal et al., 2006). En el caso del agua residual, algunas de estas metodologías deben aplicarse como tratamiento terciario.

Dentro de los métodos fisicoquímicos están los procesos químicos donde al arsénico se le modifican sus propiedades para lograr que sea más insoluble o aquellos donde pueda ser absorbido en la superficie de otro compuesto y precipitar (coagulación/precipitación). Otras técnicas aprovechan las interacciones físicas o químicas que puede tener el arsénico con la superficie de ciertos adsorbentes (adsorción) o resinas aniónicas (intercambio iónico). También existen técnicas físicas donde el arsénico es separado del agua por una barrera semipermeable o membrana donde la diferencia de presión (separación por membranas) o

un campo eléctrico a través de la membrana (electro diálisis) dirige la separación (Mondal et al., 2006; Johnston et al., 2003).

Algunas características, ventajas y desventajas de los métodos fisicoquímicos antes mencionados se resumen en la tabla 1.

Por otro lado, existen métodos biológicos como la fitorremediación (Flores et al., 2003) y el tratamiento biológico con microorganismos o biofiltración. En estas técnicas se utilizan biomateriales como el hongo del té, un residuo de la fermentación del té negro que tiene la capacidad de secuestrar iones metálicos y aprovechando esta cualidad se pretrata con cloruro férrico obteniendo remociones de hasta un 100% para arsenito y 70% para arsenato.

Tabla 1. Características de tratamientos fisicoquímicos de remoción de arsénico en agua

Tratamiento fisicoquímico	Pre tratamiento	¿Influye pH?	Interferencia con	Post tratamiento	Ventajas	Desventajas	% Remoción
Coagulación. Coagulantes: alumina, cloruro férrico, sulfato férrico	Filtración y Oxidación (si hay arsenito)	si	silicatos, fosfatos	Clarificación	Adecuado para remover altas concentraciones. Reduce niveles de materia orgánica, bacteria, Fe, Mn, F. Probada. Poco costosa	Añade turbidez y color. Generación de grandes cantidades de lodos	20-90
Intercambio iónico. Resinas poliméricas aniónicas fuertemente básicas	Oxidación (si hay arsenito)	no	sulfatos, nitratos, nitritos, cromatos, solidos disueltos	no	Se puede obtener agua con menos de 2 mg L^{-1} de As	Se requiere regenerar la resina	$\geq$90
Adsorción. Alumina activada, carbón activado, zeolitas, greensand	Oxidación (si hay arsenito)	si	fosfatos, sulfatos, cromatos, floruro		Mejora olor y sabor de agua producida	Se requiere regenerar y reemplazar el adsorbente eventualmente. Requiere de monitoreo cuidadoso	30-90
Membranas: Osmosis inversa	Filtración			no	Remueve también cloruros, sulfatos, nitratos y metales pesados	Del agua entrada, normalmente un 10% se recupera ya tratada. El método es costoso	$\geq$90

También se ha usado un substrato orgánico como jugo de caña de azúcar junto con partículas de hierro, en este proceso bacterias específicas en el substrato oxidan al hierro muy rápido y este adsorbe al arsénico, entonces ocurre la precipitación y una bioacumulación de arsénico en la biomasa (Sharamin, 2003). Otro ejemplo de biosorción son el uso de plantas como el helecho Brake (Pteris vittata) que acumula el arsénico en su cuerpo (Yamamura et al., 2003).

1.3 ADSORCIÓN

Los procesos fisicoquímicos son los más estudiados y probados sin embargo existen ciertas desventajas por ejemplo, las técnicas de coagulación no son siempre capaces de remover el arsénico a niveles tan bajos como marca la normatividad. Las membranas, por otro lado, son propensas a ensuciamiento cuando el agua contiene otras sales disueltas, además de requerir personal calificado de operación y ajuste de la presión haciendo esta técnica costosa. El método de adsorción, requiere de una simple operación y es posible alcanzar los niveles de arsénico requeridos por la norma. Y aunque la adsorción con alúmina activada es una técnica probada y eficiente, se continúan probando nuevos adsorbentes más eficientes y baratos. (Mondal et al., 2006; EPA, 2000)

La adsorción consiste en la transferencia de masa de substancias en solución a una fase sólida generalmente, donde el adsorbato es aquella sustancia a remover de la fase líquida y el adsorbente es la fase sólida en el cual el adsorbato se acumula.

El proceso de adsorción tiene lugar en tres etapas:

- Macrotransporte. Se refiere al movimiento por advección (transporte horizontal) y difusión de la materia orgánica a través del líquido hasta alcanzar la interfase líquido-sólido.
- Microtransporte. Hace referencia a la difusión del material orgánico a través del sistema de macroporos del carbón activado granular hasta alcanzar las zonas de adsorción que se encuentran en microporos de los gránulos del carbón activado.
- Sorción. Ocurre en la superficie del gránulo, en sus macro y mesoporos. Las superficies del adsorbente son generalmente física o químicamente heterogéneas por tanto las energías de enlace varían de un sitio a otro. La adsorción puede ser física (fisisorción), por medio de fuerzas de van der Waals, o química (quimisorción), por medio de enlaces químicos. (Ver anexo 1)

El estado de equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente así como la función de distribución de las energías de adsorción se puede describir mediante una isoterma de adsorción. Esta isoterma consiste en cuantificar la cantidad de adsorbato adsorbido (a cierta presión parcial) en equilibrio a temperatura constante. Con una isoterma de adsorción se puede estimar área superficial, volumen de poro, información sobre la química de la superficie del adsorbente, eficiencia en adsorción entre otros (Patrick, 1995). (Ver anexo 2)

1.4 MATERIALES ADSORBENTES PARA REMOVER ARSÉNICO

De manera natural, las especies de arsénico pueden ser adsorbidas por hidróxidos de hierro (pH_{pzc} =8.6), manganeso y aluminio cuyas superficies tienen carga positiva que atrae aniones como el metaloide (Nriagu, 1994; Amirbahman et al., 2006). En estas superficies ocurren reacciones de adsorción y desorción, las cuales son de gran importancia ya que los óxidos de hierro, por ejemplo, se encuentran distribuidos ampliamente en los ambientes hidrogeológicos en pH ácido o cerca de la neutralidad. El pH es un factor importante en la remoción de As por los hidróxidos de hierro (III) ya que en valores de pH ácidos se absorbe mejor el As (V) y en básicos el As (III). La presencia de otros cationes o aniones pueden afectar la adsorción y movilidad del arsénico (Amirbahman et al., 2006). El calcio,

bicarbonatos, carbonatos, cloruros y sulfatos también se han encontrado estar asociados al arsénico (Mondal et al., 2006).

Estas interacciones con distintos metales han servido como base para el uso de adsorbentes con cierto contenido de estos metales. Los metales pueden encontrarse en forma natural en el adsorbente o bien modificar el adsorbente introduciéndolos por algún proceso.

Entre los numerosos adsorbentes que se han investigado se encuentran:

Óxidos/sales. El hierro de valencia cero es un material particulado de bajo costo para uso in situ o ex situ. Los iones ferrosos precipitan con sulfatos añadidos o presentes en el sistema. Se ha probado en Bangladesh y Bengala Occidental obteniendo remociones aproximadamente de 95% a partir de concentraciones de 2000 $\mu g\ L^{-1}$, en presencia de sulfatos y pH=7 (Dastgheib et al., 2004). Uno de los grandes inconvenientes del uso de estos materiales es la necesidad de remover grandes cantidades de residuo férrico y con contenido de arsénico.

El hidróxido férrico granular (GFH) es otro medio adsortivo que remueve no solo arsénico sino fosfatos, cromo y otros metales pesados al igual que el hierro de valencia cero es efectivo sin embargo este es más costoso. La durabilidad de estos adsorbentes tiene que ver con el pH del agua y la existencia de otros compuestos en ella. El influente no requiere preoxidación ya que remueve ambos estados de valencia. Este adsorbente, sin embargo requiere un retrolavado periódico y no puede ser regenerado (Johnston et al., 2003; Martínez, 2004).

Minerales. Se han probado varios minerales e incluso se ha modificado su superficie para mejores resultados (Gilles, 2000). Simeonova et al., 1998 compararon tanto para arsenito como para arsenato diferentes materiales. Para el As(III) se ha utilizado sulfato de calcio, alumina hidratada, corindón y zeolita tanto natural como recubierta con óxidos de manganeso. Siendo la alumina activada la que dio los mejores resultados (47% remoción). Por otro lado para el As(V) se emplearon alúmina calcinada, bauxita, hematita, arena recubierta con óxidos de hierro y zeolita con diferentes tratamientos con cobre, hierro, manganeso o hierro y manganeso juntos, entre otros. La arena modificada se evaluó en columna obteniendo buenos resultados ya que no requiere ajustarse el pH y no existe desorción significante de hierro. La hematita por otro lado es también un buen adsorbente pero requiere un mejor control de pH para mantener solubilizado el hierro y requiere de largo tiempo de contacto en el lecho.

Los óxidos de manganeso (IV) se ha reportado que adsorben As (V) mientras que el mineral manganita (γ-MnOOH), óxido de manganeso III, oxida al As (III) y adsorbe tanto al arsenito como al arsenato (Amirbahman et al., 2006).

Las zeolitas son minerales naturales de estructura cristalina con un gran contenido de poros internos. Tienen la capacidad de intercambiar iones por lo cual se usan para el ablandamiento del agua. La clinoptilolita y la chabazita son zeolitas naturales con una gran afinidad tanto para el arsenito como para el arsenato (Johnston et al., 2003). En un estudio se trató la clinoptilolita con hierro colocando el mineral en la solución de hierro III y evaporando a 100ºC para precipitar los óxidos de hierro en el material modificando las características

superficiales de la zeolita, transformando su carga eléctrica superficial neta a valores positivos. El factor más influyente es el pH, los valores 5.5 y 6.5, producen las mayores eficiencias de tratamiento (Rivera y Piña, 2002).

Otro adsorbente de origen mineral es el greensand, éste se compone del mineral glauconita y además se trata con permanganato de potasio con la función de oxidar el As(III) a As (V) y este pueda adsorberse en la superficie del mineral (óxido de manganeso). Remueve, aparte del arsénico, otros elementos como hierro, manganeso, sulfitos y otros aniones. Se utiliza permanganato de potasio para regenerarse y cuando este se agota indica que el mineral debe regenerarse o remplazarse. La remoción de 200 $\mu g\ L^{-1}$ de As se mejora en un 80% con la presencia de Fe(II) (Martínez, 2004).

Carbón activado. El carbón activado es un adsorbente muy versátil al que se le puede modificar su superficie. Su procedencia puede ser mineral o vegetal. El carbón con un alto contenido de ceniza (alrededor de 29%), se reporta posee eficiencias de remoción del 90%. El carbón de cáscara de coco se reporta tiene más de 95% de eficiencia en un pH muy básico (12) (Mondal et al., 2006). El carbón activado puede mejorar la remoción del arsénico introduciendo diversos metales de transición como hierro, cobre y zirconio (Daus et al., 2004).

Otros adsorbentes. Se han desarrollado materiales como yute delignificado, aserrín blanqueado, pulpa de periódico tratada con hidróxido férrico (Sharmin, 2003), el quitosán y la quitina. Estos dos últimos son poliaminosacáridos naturales, provenientes de las paredes celulares de algunos hongos y caparazones de crustáceos, poseen propiedades de intercambio iónico y se han usado para remover arsénico de desechos mineros y metales pesados como cadmio, cromo, mercurio y plomo (Bailey et al., 1998). También materiales poliméricos recubiertos con óxidos de hierro han reportado eficiencias mayores al 95% a pH neutro (Mondal et al., 2006).

1.5 CARBÓN ACTIVADO

El carbón puede clasificarse, según el orden cristalográfico, en grafíticos y no grafíticos. Los grafíticos poseen una simetría tridimensional que no presentan los no grafíticos, sin embargo, estos últimos pueden convertirse en grafíticos por medio de tratamiento térmico y el grado de la conversión depende de la temperatura y el tiempo en que permanece a cierta temperatura. A estos carbones se les llama coques los cuales se pueden formar por la pirólisis de petróleo aromático logrando un arreglo de grandes moléculas lamelares de hidrocarburos poliaromáticos. Por otro lado algunos carbones no grafíticos no se pueden grafitizar aún arriba de 3500K bajo presiones bajas o atmosféricas. Este tipo de materiales son el resultado de la carbonización de madera, carbones bituminosos, lignito entre otros, los cuales no pasan a través de una fase líquida durante la pirólisis y la carbonización. El carbón activado es un derivado de éstos, los cuales han sido oxidados parcialmente durante o después de la carbonización para aumentar su porosidad (Patrick, 1995).

El carbón activado se puede producir a partir de varios materiales, los más usados en escala comercial provienen de: turba, hulla, lignito, madera y cáscara de coco. Debido al alto costo de algunas de estas materias primas se han desarrollado estudios en numerosos

materiales de desecho como fibras, arcillas, mazorcas, desecho de lana carbonizada (Gupta et al., 1997), semillas de frutas, cáscaras de nueces, minerales, llantas usadas (Graham. et al., 2001), entre otros. Sin embargo uno de los problemas de estos subproductos es la variabilidad en la alimentación resultando en un control limitado sobre la distribución de tamaño de los poros resultantes de la activación.

Durante la carbonización la estructura celulósica, en el caso de la madera, pierde, en forma gaseosa, una serie de compuestos (como alcoholes, ácidos alifáticos y carbonilos) durante un rango de temperatura. Debido a la pérdida de estos compuestos volátiles, la estructura ahora carbonosa comienza a formarse en un entramado termodinámicamente inestable. El subsiguiente incremento en la temperatura, sigue removiendo hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre y el entramado carbonoso se reajusta en sistemas anillares de seis miembros creando una estructura lamelar y aunque ésta se queda con ciertos espacios vacíos por los elementos que se volatilizaron, la estructura lamelar grafítica es estable. Estos espacios o poros se bloquean con alquitrán formado durante la pirolisis. La activación remueve estos productos, haciendo accesible esta porosidad y aumentándola (Patrick, 1995).

La IUPAC clasifica la porosidad en tres: microporos, diámetro de poro menor a 2nm; mesoporos cuyo diámetro se encuentra entre 2 y 50nm y macroporos con un ancho de poro mayor a 50nm. Los microporos también se han clasificado en ultra (poros con ancho menor a 0.5nm) y supermicroporos (diámetro entre 1 y 2nm).

El rango del volumen de macroporos en carbón activado se encuentra entre 0.2 y 0.8 cm^3g^{-1} mientras que en área superficial representan entre 0.5 a 2 m^2g^{-1}. Esta pequeña área deja notar que lo macroporos no tienen el papel principal en el proceso de adsorción sino son solo rutas de transporte hacia al interior del carbón. La técnica de introducción de mercurio a través de los poros permite determinar la distribución de volumen de macroporos en un radio efectivo entre 10^6 y 10^3 Å (Dubinin, 1966).

En los microporos pueden acomodarse de una hasta incluso tres moléculas del adsorbato. En los mesoporos ocurre la adsorción y desorción de moléculas de adsorbato a altas presiones relativas (Patrick, 1995). Los carbones con gran volumen de mesoporos son usados para remover moléculas grandes o partículas coloidales. Los mesoporos pueden ocupar un área específica hasta de 250 m^2 g^{-1} (Dubinin, 1966).El papel de los microporos en la adsorción depende más de la relación entre el tamaño de la molécula de adsorbato y el tamaño del poro que del tamaño absoluto de ambos. Ya que la microporosidad es en mayor grado la responsable de la capacidad de adsorción, la determinación del volumen de microporos es de gran importancia (Patrick, 1995).

Aquellos carbones activados a bajas temperaturas y que adsorben iones hidroxilo (OH^-) son llamados carbones L mientras que aquellos activados a altas temperaturas (mayores a 500-600ºC) se denominan como carbones H (Noll et al., 1992).

La activación puede ser química o física. La activación química se limita a materia prima maderable y consiste en impregnar la materia prima antes de carbonizar con un agente deshidratante (como ácido fosfórico, cloruro de zinc, ácido sulfúrico, sulfato de potasio, carbonatos o cloruros metálicos.) que interviene en la descomposición pirolítica e inhibe la

formación de alquitrán. Un inconveniente de utilizar estas sustancias químicas, es su peligrosidad, por tanto se encuentran reguladas. La activación se realiza en un rango de temperatura de 400 a 800ºC.

La activación física, por otro lado, utiliza gases oxidantes como dióxido de carbono, vapor o aire para desarrollar la porosidad. Los gases pueden administrarse solos o combinados. Los defectos en la estructura y las diferencias de energías de tensión en la red carbonácea hacen que los átomos de carbón reaccionen de manera diferente ante los agentes oxidantes (agua, dióxido de carbono, oxígeno).

Tanto el desarrollo de la porosidad como las características de ésta se encuentran en función de la estructura inicial del carbón, el gas oxidante, la temperatura y duración de la gasificación; la presión del gas, el tamaño de partícula del carbón y la presencia de impurezas inorgánicas catalíticas en el carbón. El desarrollo de la porosidad generalmente se intensifica cuando la reacción es más lenta. El vapor de agua tiene varias ventajas por el tamaño de la molécula, la cual permite una difusión más rápida en la red carbonácea, así como una velocidad de reacción más rápida en comparación con el dióxido de carbono. También la molécula del agua tiene acceso con mayor facilidad a los microporos. Sin embargo la reacción con el vapor de agua se inhibe por uno de sus productos: el hidrógeno. El hidrógeno es adsorbido en sitios activos reduciendo la velocidad de reacción.

El método de activación además de conferirle la acidez a la superficie también influye en la porosidad del carbón. La activación química produce una estructura porosa mezclada, microporos, mesoporos y macroporos; mientras que la física produce principalmente microporos (Patrick, 1995).

El carbón activado es un adsorbente usado ampliamente tanto en la decoloración de melaza y jarabes en la refinación del azúcar como para recuperar solventes de vapores, remover olores en gases, y adsorber impurezas tanto en aire (NOx, SOx, monómeros de cloruro de vinilo) como en agua (fenoles, compuestos halogenados, pesticidas, cloro) (Thomas y Crittenden, 1998). En si cualquier compuesto cuyo peso molecular sobrepasa los 45 g mol^{-1} es un adsorbato potencial. Incluso se ha observado que los mejores adsorbatos orgánicos son aquellos no biodegradables (Noll et al., 1992).

1.5.1 Adsorción de arsénico

El carbón activado generalmente no es muy buen adsorbente de aniones como el arsénico, a menos que posea un alto contenido de cenizas. Sin embargo la versatilidad del carbón permite modificar la superficie del carbón activado permitiendo aumentar la remoción del arsénico y otros metales en agua.

1.5.1.1 Modificación del carbón activado

Huang y Vane, 1989, trataron carbón activado con diferentes sales metálicas, siendo el perclorato ferroso el más efectivo en un rango amplio de pH para la remoción de arsenato. Mientras que Reed, et al 2000, observó un incremento en la remoción de los aniones arsenito y arsenato después de una impregnación con oxido férrico, el cual posee orbitales d vacíos

que permiten la formación de complejos con iones metálicos a través de grupos hidroxilos. Algunos autores obtienen mejores remociones de As(III) con impregnación con cobre mientras que para el As (V) es mejor cuando se usa hierro (Manju et al., 1998; Dastgheib et al., 2004).

Se han estudiado diversos materiales y compuestos para la remoción de metales, los cuales poseen ciertos compuestos en su estructura que son favorables para la retención de los metales como taninos, polisacáridos, celulosa, lignina, pectinas, entre otros (Bailey et al., 1998) (Ver anexo 3).

Si la modificación del carbón con metales favorece la adsorción del arsénico, es razonable determinar la mejor forma de retener al metal. El carbón puede modificarse sometiéndose a diferentes procesos para adquirir grupos superficiales al igual que los materiales antes mencionados para retener o remover metales. A continuación se describen estos métodos.

1.5.2.1.1 Modificación con agentes secuestrantes

Algunos compuestos como el dodecilsulfato de sodio, ditiocarbamato dietil de sodio han sido usados para impregnar carbón con el fin de remover cobre, zinc, cromo y cianuros aumentando la capacidad de remoción del carbón de dos a cuatro veces (Monser y Adhoum, 2002).

El ácido cítrico y los taninos forman complejos con el Fe. El ácido tánico es hidrolizado para formar ácido gálico y glucosa. El grupo galoilo que se encuentra en el ácido gálico contiene grupos hidroxilos a los cuales se unen al hierro.Űcer et al, 2005 modificaron un carbón activado usando ácido tánico para remover Fe (III) mientras que J.P. Chen et al 2003, lo modificaron con ácido cítrico para retener cobre incrementando la capacidad de adsorción del metal de 6.14 mg g^{-1} hasta 14.92 mg g^{-1}. La cinética de adsorción del cobre es más lenta con el carbón modificado en comparación al carbón sin modificar lo cual se debe a que la molécula del ácido cítrico reduce el diámetro efectivo de los microporos.

El hierro también puede acomplejarse con el EDTA (South y Miller, 1998). Por tanto se ha impregnado carbón activado con EDTA observando mayor afinidad con el hierro que el ácido cítrico. Se presume que esto se debe a que el ácido cítrico reduce el Fe (III) a Fe (II) y forma complejos menos estables.

1.5.1.1.2 Oxidación del carbón activado

Los átomos de carbón localizados en las orillas, en la periferia de las capas aromáticas o aquellas localizadas en una posición defectuosa, dislocaciones o discontinuidades son asociadas con electrones desapareados o que tienen valencias residuales, las cuales presentan mayor energía potencial. En consecuencia, estos átomos son más reactivos y tienen la tendencia de formar complejos oxigenados en la superficie durante una activación oxidativa, debido al uso de ácidos fuertes (Patrick, 1995). La activación química, en comparación con la física, le confiere al carbón una mayor cantidad de grupo funcionales, principalmente ácidos en su superficie (Ahmedna et al., 2000).

La oxidación de la superficie del carbón ya activado consiste en el contacto del carbón con diversos agentes como ácido nítrico (Dastgheib et al., 2004; Moreno et al., 2000; Lorenzen et al., 1995), peróxido de hidrógeno (Strelko y Malik, 2002), hipoclorito de sodio (Gu et al., 2005), entre otros. La oxidación incrementa considerablemente la cantidad de oxígeno ligado particularmente en la forma de grupos funcionales ácidos (como carboxílicos, lactónicos y fenólicos) demostrando tener mayor afinidad por metales y moléculas de agua comparado con el carbón original (Pakula et al., 1998; Moreno et al., 2000). Esto se debe a que el átomo más electronegativo del grupo funcional tiende a adquirir una carga parcial negativa, y por consiguiente dejando al otro átomo con carga parcial positiva. Esta diferencia en cargas provoca interacciones dipolo o de localización electrónica con otros enlaces. Las polaridades de estos enlaces pueden verse afectados tanto de la cantidad de átomos que abarca la nube electrónica como de la naturaleza del substrato (Leon et al., 1994).

Moreno-Castilla et al, 2000, reportó que con la oxidación con ácido nítrico se obtiene el contenido total mayor de oxígeno y de la acidez superficial con respecto al peróxido de hidrógeno y el persulfato de amonio. La oxidación con ácido nítrico tiene la ventaja de que puede controlarse ya sea por medio de la concentración del ácido o la temperatura a la cual se realiza (Boehm, 2002).

La oxidación, es una técnica muy estudiada, que introduce a la superficie del carbón grupos funcionales oxigenados, los cuales a diferencia de los taninos, el ácido cítrico u otros compuestos usados para atraer a los metales hacia el interior del carbón son moléculas grandes que poseen, incluso estos grupos en su estructura. Esto significa que la oxidación introduce a los poros grupos superficiales de menor tamaño, a comparación de los agentes secuestrantes antes mencionados, que bloquean en menor grado los poros del carbón cuando lo que se requiere es disminuir lo menos posible el área superficial. Ya que ésta posteriormente se verá también afectada con la impregnación del metal.

La impregnación del metal puede realizarse de varias maneras propuestas por diversos autores (Manju et al 1998; Dastgheib et al 2004). Zhimang Gu et al, 2005 proponen someter al carbón a una solución de la sal metálica, en este caso cloruro ferroso, al mismo tiempo con un oxidante, hipoclorito de sodio; argumentando que debido a fácil hidrolización del Fe (III) para formar hidróxidos a bajos niveles de pH, una oxidación in situ del Fe(II) al Fe(III) podría resultar en la formación de complejos superficiales fuertes de Fe(III) comparados al Fe(II). Los autores también proponen que el hipoclorito está oxidando a la vez la superficie del carbón sin embargo los carbones con las mejores remociones de arsénico después de ser impregnados fueron aquellos cuyo valor del pH del extracto de agua de lavado fueron los más bajos. Es decir estos carbones poseían una superficie ácida. Este estudio propone que la oxidación mejorará la impregnación con hierro del carbón y esto se verá reflejado en la remoción de arsénico ya que se introducirá con mayor facilidad mayor cantidad de hierro.

Se optó por activar un carbón proveniente de residuos de encino, una fuente lignocelulósica endémica, ya que se probaría con una material adsorbente que puede obtenerse de manera económica y a la vez aprovechar útilmente un residuo.

HIPÓTESIS

El tratamiento oxidativo del carbón activado (CA) mejorará la adsorción de hierro en este, con lo que se tendrá una mayor remoción de arsénico. El CA modificado, a diferentes condiciones de control de pH, será capaz de remover arsénico en agua en mayor proporción que el CA original.

OBJETIVOS

General

Síntesis y modificación con hierro de carbón activado a partir de madera de encino para su uso en la remoción de arsénico en agua.

Particulares

- Obtención de un carbón activado (CA) a partir de residuos maderables de encino, con área superficial comparable a la de materiales provenientes de otros precursores lignocelulósicos,
- Oxidación del CA con ácido nítrico en función del tiempo de contacto.
- Modificación con hierro de la química superficial del carbón activado con control de pH a diferentes condiciones.
- Cuantificación de arsénico removido por carbón activado a diferentes parámetros tanto de oxidación como de modificación con Fe.

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MATERIALES

Se usaron los siguientes reactivos marca J.T. Baker: agua tridestilada, ácido nítrico concentrado al 63%, ácido acético glacial grado HPLC, carbonato de sodio anhidro granular reactivo ACS y bicarbonato de sodio polvo reactivo ACS e hidróxido de sodio y ácido clorhídrico 0.1N como solución volumétrica.

De la marca Sigma-Aldrich se usó: cloruro de hierro (II) tetrahidratado, reagent plus al 99% y acetato de sodio anhidro.

También se utilizó hipoclorito de sodio al 10% de Malinckrodt, y cloruro de sodio ACS de Fisher Scientific.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Caracterización de la materia prima

El encino (Quercus agrifolia) en astilla se caracterizó para tener información de referencia sobre esta especie e inferir sobre la influencia de su composición en la síntesis del carbón activado.

4.2.1.1 Humedad

La determinación del porcentaje de humedad se realizó según la norma ASTM E-871-82. En una balanza de precisión, Sartorius con capacidad de pesaje hasta 0.0001 g, se pesaron aproximadamente 5 g. de muestra húmeda y se colocaron en un cartucho de extracción de celulosa previamente seca y pesada. Se introdujo la astilla en la estufa a 105ºC durante por lo menos 4 horas. Después de retirar la muestra del horno, se dejó enfriar en un desecador y se pesó de nuevo. Esta operación se repite hasta obtener un peso constante. Se realizaron 6 réplicas.

El porcentaje de humedad (%H) haciendo referencia al material húmedo original se calculó mediante la siguiente formula:

$$\%H = 100 \times \frac{(M_2 - M_3)}{(M_2 - M_1)}$$ Ecuación 1

Donde M_1 es el peso del cartucho, M_2 es el peso de la cartucho y de la muestra húmeda y M_3 es el peso de la cartucho y de la muestra seca.

4.2.1.2 Cenizas

Según el protocolo indicado en la norma ASTM D 1102-84 para obtener el porcentaje de cenizas en el encino se utilizaron crisoles de porcelana previamente introducidos en una mufla a 600ºC por un periodo de una hora. Estos se pesaron en una balanza con capacidad de pesaje hasta de 0.0001 g.

Se tomaron entre 2 y 5 g de muestra de humedad conocida y se pesaron en los crisoles. Se colocaron los crisoles en la mufla calentada previamente a 600ºC. Se dejaron alrededor de 3 horas a esta temperatura, posteriormente se apagó la mufla, las muestras se retiraron cuando se alcanzó una temperatura menor a 200ºC, luego se dejaron enfriar en un desecador y finalmente se pesaron.

El porcentaje de cenizas (%Cenizas) referido al material seco con cenizas se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\%Cenizas = 100 \times \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1)\left(\frac{100 - \%H}{100}\right)}$$ Ecuación 2

Siendo M_1 el peso del crisol, M_2 el peso del crisol y de la muestra húmeda, M_3 el peso del crisol y de las cenizas y *%H* es el porcentaje de humedad de la muestra.

4.2.1.3 Celulosa, hemicelulosa, lignina total y extractivos orgánicos

Las determinaciones de celulosa, hemicelulosa, lignina total y extractivos orgánicos se realizaron por el Departamento de Biotecnología en la Escuela de Ingeniería de Lorena de la Universidad de Sao Paulo (DEBIQ-EEL-USP), Brasil. Los procedimientos de caracterización se hicieron bajo normas empleadas comúnmente para pruebas y definiciones relacionadas con el papel, las TAPPI, de EUA (Technical Association of the Pulp and Paper Industry): TAPPI T 17M-55, T 9M-54, T 13os-54, T 222 y T 12os-75.

A continuación se expone en un diagrama las etapas de la metodología realizada para este estudio.

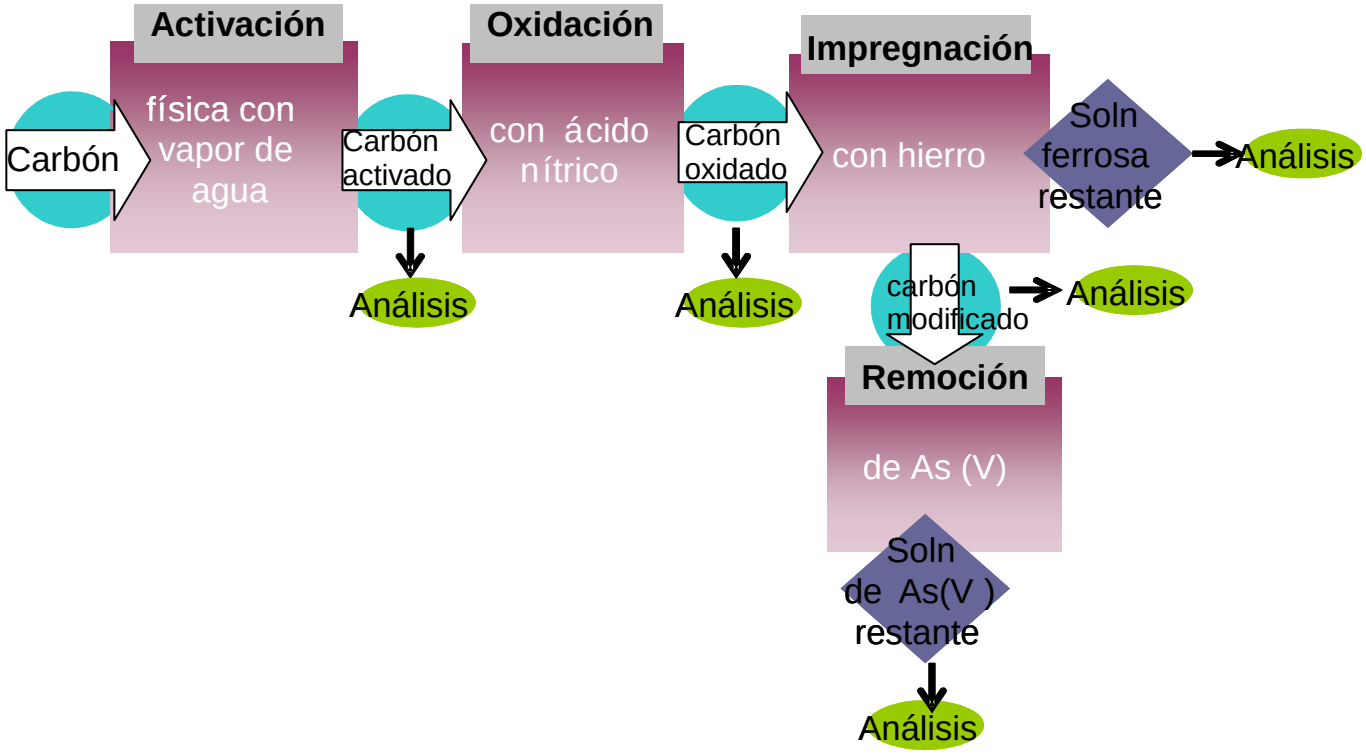


Figura 1. Esquema general de la metodología realizada

4.2.2 Activación

Se partió de un carbón procedente de madera de encino (Quercus agrifolia) cuya carbonización se realizó en un horno tradicional. Este carbón proviene de residuos de madera de encino del estado de Chihuahua.

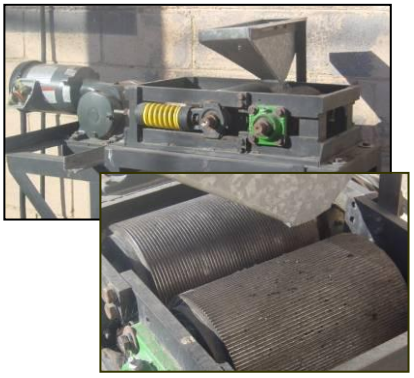


Figura 2. Molino de rodillos

El carbón se sometió a una molienda en un molino de rodillos (Figura 2) con un espacio entre ellos de alrededor de 1cm. Antes de la molienda, el criterio de la selección de los trozos de carbón fue la elección de aquellos con el menor o nulo contenido de corteza ya que se ha observado que ésta posee un mayor contenido de cenizas (Mohan et al., 2007), queriendo evitar con ello la formación de éstas en el reactor.

Figura 3. Reactor y cámara térmica Thermolyne F79430-70

El carbón molido se tamizó en un par de mallas marca ALSA con aberturas de 2.38 (No008) y 1 mm (No18). Se utilizó un tamizador mecánico para esta operación. La cantidad de material obtenido ya particulado fue de 3.94kg aproximadamente.

La activación se realizó en un reactor de acero inoxidable cilíndrico de 29.5 cm de largo con un diámetro de 7.8 cm el cual se introdujo en una cámara térmica Thermolyne F79430-70 de 240V programable a 2 rampas.(Figura 3)

Se realizaron pruebas preliminares para la elección de los parámetros de activación. Para regular el agua que entra al reactor se utilizó una bomba peristáltica Pump Pro TPM con una manguera de silicón de 0.5 cm de diámetro. El flujo se calibró a distintas revoluciones por minuto (rpm) con el fin de mantener el volumen de agua requerido durante el tiempo de activación.

Procedimiento de carga

El reactor se cargó con el carbón, se introdujo el soporte del sensor de temperatura y los conductos del agua y gas y se activó el mecanismo de rotación del reactor a 10rpm. La finalidad de mantener en movimiento al reactor es para que éste no se deforme por la temperatura a la que se va a someter.
Después el reactor se introdujo en la cámara térmica y se comenzó a introducir gas nitrógeno con el objeto de desplazar el aire del interior. Se encendió el aparato regulador de la temperatura de la cámara y se introdujeron los parámetros. Cuando se alcanzó la temperatura de activación se cortó el suministro de nitrógeno y se introdujo el agua. El agua al entrar en el reactor se evaporó de inmediato a causa de la alta temperatura del reactor lo cual dio inicio a la activación (Figura 4).
Cuando terminó la activación, se apagó el aparato regulador de temperatura, se cortó el suministro del agua y se introdujo nuevamente el nitrógeno. Por último se sacó el reactor de la cámara térmica y se dejó enfriar lo suficiente para manejarlo y entonces se cortó el suministro de nitrógeno para poder retirar el carbón de su interior.

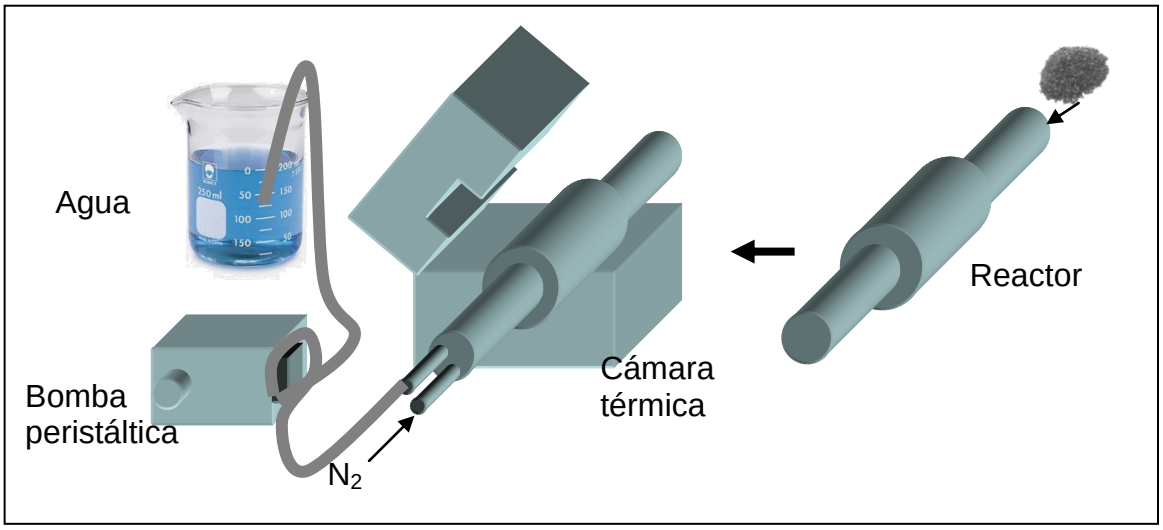


Figura 4. Esquema del proceso de activación

Para alcanzar la temperatura deseada se elevó la temperatura en dos rampas de calentamiento: una rápida 40ºC min^{-1} hasta 790ºC y después una lenta de 5ºC min^{-1} para alcanzar los 860ºC. La cantidad de carbón se fijó en 70 g y la temperatura de activación en 860ºC.

El % de rendimiento o la cantidad de carbón activado obtenida con respecto al carbón inicial se obtuvo por la siguiente ecuación

$$\%rendimiento = \frac{W_0 - W}{W} \cdot 100 \qquad \text{Ecuación 3}$$

Donde W_0 se refiere a la masa de carbón introducido en el reactor y W es la masa de carbón activado obtenida.

4.2.2.1 Lavado

El carbón se sometió a un lavado con ácido clorhídrico 1 M en una relación promedio masa de carbón por volumen de solución ácida de 110 g L^{-1}. El ácido se puso en contacto con el carbón durante media hora en agitación usando un agitador tipo RZR1 CAFRAMO de 115 V. Este se filtró por medio de vacío usando un matraz kitasato y un filtro Whatmann No1 de 24 cm. Después del filtrado se lavó con agua tridestilada por 15 minutos en agitación y se volvió a filtrar, repitiendo este proceso tres veces más. CLA es la nomenclatura referente al carbón lavado con ácido.

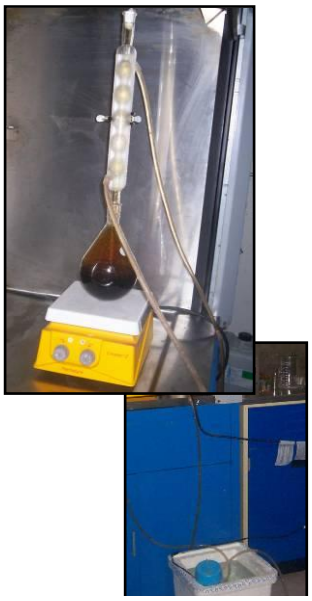


Figura 5. Sistema de reflujo para oxidación.

4.2.3 Oxidación

Para oxidar la superficie del carbón, se usó una proporción ácido nítrico concentrado / agua tridestilada 1:2. El carbón se añadió en proporción de 1 g carbón por 10 mL de solución de ácido nítrico. El carbón y la solución se añadieron a un matraz de bola en el cual se colocó un refrigerante de rosario en forma vertical (Figura 5). El matraz de bola junto al refrigerante se colocó en una parrilla térmica. Se usó un recipiente térmico y una bomba para reusar el agua de refrigeración. El agua se mantuvo fría agregando hielo en el recipiente térmico.

Se varió el tiempo de contacto oxidando por 2, 4 y 6 horas a 360K. La nomenclatura usada fue CO para indicar que se trata de un carbón oxidado seguido del número correspondiente al tiempo de contacto.

4.2.3.1 Lavado

Los carbones oxidados CO2, CO4 y CO6 se lavaron usando un soxhlet durante 10 horas usando agua tridestilada para quitar el exceso de ácido. El sifoneo del agua se hizo cada 8 a 10 minutos. Al retirar el carbón se lavó con agua tridestilada, el carbón se sumergió en agua tridestilada por unos minutos y luego se le midió el pH. Después se secó a 120ºC durante 4 horas como mínimo.

4.2.4 Impregnación con hierro

4.2.4.1 Impregnación preliminar

Para determinar la cinética preliminar del proceso de adsorción de hierro en el carbón se colocaron 3.3 g de carbón en 50 mL de solución de cloruro ferroso 0.2 M. A esta solución se le añadieron 2.5 mL de NaClO para oxidar el hierro en el carbón de acuerdo a la metodología propuesta por Gu et al., 2005. Se usó un matraz de 125 mL para contener esta solución, el cual se dejó en agitación en una incubadora SI-600 JEIO TECH a 150rpm a 25ºC a 2, 4, 8, 15, 30, 60,90, 120, 150, 240 y 360 min. Después de retirar el matraz de la agitación la solución se filtró en vacío por medio de un matraz kitasato y un filtro Whatmann No.40. A la solución filtrada se le midió el pH y luego se aforó a 100 mL.

Este procedimiento se realizó tanto para el carbón oxidado por seis horas como para carbón sin oxidar.

4.2.4.2 Impregnación a diferentes condiciones

En un matraz E.M. de 125 mL se añadieron 50 mL de solución de cloruro ferroso al 0.2 M. Se impregnaron carbón oxidado y sin oxidar con hierro (II) con una carga de carbón activado de 3.33 g por 50 mL de solución ferrosa al 0.2 M. El matraz se puso en agitación y después de una hora se añadió hipoclorito de sodio a razón de 20 mL de oxidante por cada 15 g de la sal ferrosa (2.5 mL por 50 mL de $FeCl_2$ 0.2 M). Se realizaron también corridas con ambos carbones controlando el pH entre 3 y 4 de dos maneras: una con una solución amortiguadora de ácido acético/acetato de sodio 2.7/1.5 M y la otra con NaOH 0.5 N. Se tomaron muestras de 5 mL cada hora, la primera se tomó antes de agregar el hipoclorito de sodio. Las muestras se aforaron a 50 mL para su posterior análisis.

La nomenclatura dada al carbón sin oxidar y oxidado fue CS y CO respectivamente añadiendo una S cuando no hubo control del pH en la impregnación y N o B si se controló el pH con NaOH o con la solución amortiguadora.

El carbón se secó a 120ºC por 5 horas y después se le dieron varias lavadas con 50 mL con agua tridestilada para eliminar residuos y acidez de la propia solución hasta pH constante.

4.2.4.3 Análisis de hierro

El hierro en solución se analizó mediante absorción atómica (flama) en un equipo Buick Scientific usando aire/acetileno y lámpara de Fe a una longitud de onda de 248.3 nm con una abertura de 0.2 nm.

Las muestras se sometieron a digestión antes de ser analizadas utilizando un digestor MARS5 045058 y usando el método SW3015.PGM aprobado por EPA el cual consistió en tomar 45 mL de la muestra más 5 mL de ácido nítrico concentrado y someter a la muestra a dos rampas la primera a 160ºC por 10min y la otra a 170ºC por otros 10 min. La digestión

homogeniza y prepara la muestra para su análisis. Todos los análisis se hicieron por triplicado.

4.2.5 Remoción de Arsénico

4.2.5.1 Comparación de tratamientos de impregnación de hierro

De las muestras de carbón que se impregnaron con hierro, se homogenizaron las réplicas más similares en cuanto a la mayor cantidad impregnada de hierro y se secaron al menos 4h a 120ºC.

A partir de un estándar de solución de arsenato de 1000 mg L^{-1} J.T. Baker, se preparó una solución de 100 μg L^{-1}. Las muestras de carbón activado mencionadas anteriormente junto con las muestras CO6 y CLA se colocaron en 30 mL de solución de arsenato de 100 μg L^{-1} usando dos tipos de carga (Masa de carbón por volumen de solución) 3 g L^{-1} y 0.3 g L^{-1}. La solución se colocó en viales Glass Shell de Fisher de 44 mL y las soluciones se hicieron por triplicado. A estos viales se les añadió el carbón, se taparon y se introdujeron a una incubadora SI-600 JEIO TECH a 200 rpm a 25ºC durante 12 horas.

Las partículas de carbón sometidas a este proceso se encontraban entre 1.19 y 0.84 mm. Al terminar la agitación, las muestras se filtraron con un filtro Whatmann 40 y se preservó la solución con 0.2% en volumen de ácido nítrico concentrado (63%) para su análisis inmediato.

4.2.5.2 Isotermas

Diferentes cargas de carbón (0.05, 0.1,0.3, 0.5, 1, 3 y 5 g L^{-1}) de las muestras COB y CSB se añadieron en 500 mL de solución de 200 μg L^{-1} de As (V) en matraces Erlen Meyer, de acuerdo con lo sugerido en la norma ASTM D 3860. La solución junto con el carbón se dejó en agitación por 12 horas en una incubadora con agitación a 30$\pm$2ºC y 200 rpm. Al terminar la agitación, las muestras se filtraron con un filtro Whatmann 40 y se preservó la solución con 0.2% en volumen de ácido nítrico concentrado (63%) para su análisis inmediato.

4.2.5.3 Análisis de arsénico

Algunos compuestos de arsénico pueden reaccionar en condiciones reductoras, para producir arsina, un gas volátil, el cual puede cuantificarse para determinar en forma indirecta la concentración de arsénico en una muestra. Compuestos tanto de arsénico inorgánico como metilarsenicales en ambos estados de oxidación pueden producir arsinas volátiles (Noll et al., 1992).

El análisis de arsénico se realizó en un espectrómetro de absorción atómica en su modalidad de Flama (AAnalyst 800) acoplado a Generador de Hidruros (FIAS 100), de marca Perkin Elmer. Se usó una lámpara de descarga de electrodos (EDLs) para arsénico de marca Perkin Elmer. Software: WinLab32 AA FIAS-Flame

Siguiendo la norma NMX-AA-051-SCFI-2001, por cada 10 mL de muestra diluida se les añadió 1 mL de ácido clorhídrico concentrado y 1 mL de yoduro de potasio al 10%, el cual se dejó reacciónar con la muestra por más de 45 minutos antes de proceder a su análisis. Se usó borohidruro de sodio en medio ácido (HCl al 10%) como reductor del arsénico.

Reactivos: ácido nítrico 70% de pureza marca Omni *Trace*, agua tri-destilada, estándar de arsénico comercial de 1000 mg L^{-1} marca *Perkin Elmer* (aprobado por la EMA), solución acarreadora de ácido clorhídrico (HCl) al 10 % de marca *JT Baker*., agente reductor de boro-hidruro de sodio ($NaBH_4$), marca *Sigma,* al 0.2 % con 0.5 % de hidróxido de sodio (NaOH) marca *JT Baker*, argón como gas acarreador (al 99 %) marca *INFRA* y yoduro de potasio al 10 % marca *JT Baker*

4.2.6 Caracterización del carbón activado

Para la caracterización del carbón activado en las diferentes etapas: activación, oxidación, impregnación con hierro y adsorción de arsénico se utilizaron distintas técnicas de caracterización como:

4.2.6.1 Adsorción con Nitrógeno

Se utilizó un equipo automatizado Quantachrome Autosorb I. El carbón se desgasificó a 300ºC, se utilizó el método de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K.

Con este procedimiento se obtuvieron varios parámetros que proveyeron información útil en el desarrollo del tamaño de poro. Estos parámetros incluyen el área superficial, usando la ecuación BET, que aunque no se considere un valor confiable se usa como referencia; el volumen de microporo (*Vmi*) calculado apartir de la ecuación de Dubinin Radushkevich (*DR*) y el volumen total de poro (*Vt*) calculado a partir del volumen de nitrógeno adsorbido a P/Po=0.95.

El volumen de mesoporos (*Vm*) se obtuvo de la diferencia entre el volumen de microporos y el volumen total de poros.

4.2.6.2 Punto de carga cero

El pH en el cual la carga neta superficial es cero, se le llama punto de carga cero. Es decir la carga de la superficie del sólido se encuentra en equilibrio con los iones en solución. En un pH menor al pHpzc la superficie tiene una carga neta positiva mientras que a un pH mayor la carga neta es negativa (Clark, 1996). (Teoría Doble Capa Anexo 3).

La muestra de carbón activado se pasó por un tamiz de abertura de 0.84 mm (No 20 ALSA). Las partículas que se quedaron en la malla se usaron para esta prueba. Una solución 0.1 N de NaCl se ajustó a diferentes valores de pH (2-11) usando soluciones de NaOH y HCl 0.1 N y 0.01 N de ambas.

La solución NaCl 0.1 N antes de ajustarse al pH deseado se hirvió durante 5 min y luego todavía caliente la solución se burbujeó por 20 min con gas nitrógeno. Después se tapó

y dejó enfriar.

A 25 mL de estas soluciones se les agregó 0.1 g de carbón y se dejó en contacto durante 72 horas agitando de vez en cuando manualmente. Se midió el pH inicial usando un potenciómetro Orion 1260 con electrodo Thermo. Se permitió llegar al equilibrio a cada una de las soluciones y se midió el pH para obtener el pKa promedio de los grupos funcionales del carbón, mediante un gráfico de pH al equilibrio en función del pH inicial.

4.2.6.3 Titulación Boehm

De los grupos funcionales que podemos encontrar en las orillas de las capas grafíticas de un carbón están los grupos carboxílicos e hidroxilo que al encontrarse cercanos entre ellos o con otro grupo igual pueden formarse anhídridos carboxílicos, lactonas o lactoles (Figura 6). Las constantes de acidez de los distintos grupos funcionales como grupos carboxílicos, fenoles y lactonas difieren notablemente entre sí, lo cual sugiere que pueden distinguirse por la manera en que se comportan cuando se neutralizan (Leon et al., 1994).

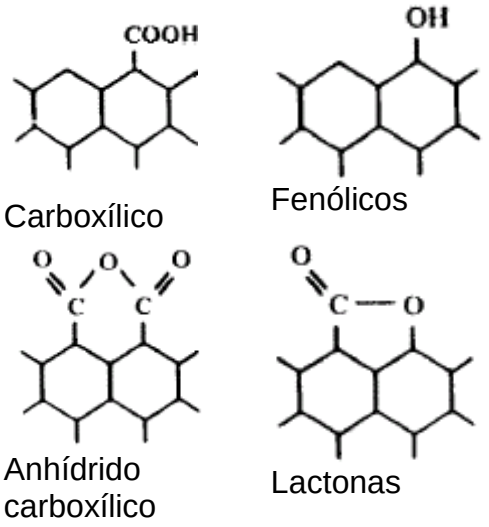


Figura 6. Grupos funcionales ácidos

Para identificar grupos funcionales en la superficie del carbón se usó el método de titulación Boehm (Boehm, 1994). Este procedimiento consistió en agregar 0.5 g de muestra a 25 mL de HCl 0.1 M y de tres bases diferentes como hidróxido de sodio, carbonato y bicarbonato de sodio 0.1 M. Se hicieron dos repeticiones de cada solución usando viales Glass Shell de Fisher. Las soluciones se burbujearon con nitrógeno durante tres minutos para eliminar el dióxido de carbono. Las muestras se agitaron en una incubadora SI-600 JEIO TECH a 150 rpm a 25±1 ºC durante 48 h. Al retirar los viales, se dio tiempo hasta que precipitara todo el carbón y luego con una jeringa se tomaron 10 mL del líquido sobrenadante. Se compararon resultados filtrando el líquido con un filtro millipore sin observarse algún cambio considerable. A estos 10 mL se les agregaron 15 mL de NaOH 0.1 N para las muestras de HCl, 15 mL de HCl 0.1 N para la muestras de hidróxido de sodio y bicarbonato de sodio y 30 mL de HCl 0.1 N para las muestras con carbonato de sodio. Después se retituló con HCl 0.1 N y NaOH 0.1N para las muestras que iniciaron con ácido y base respectivamente.

Los cálculos se obtuvieron asumiendo que el hidróxido neutraliza los grupos superficiales ácidos, el ácido los básicos, el bicarbonato los carboxílicos y el carbonato las lactonas y los carboxílicos. Para obtener los resultados se graficó la curva de retitulación, luego se le ajustó una curva sigmoidal con el modelo de Boltzmann usando el paquete computacional OriginPro 7. De la curva ajustada se obtuvo la derivada para obtener el punto de equivalencia justo donde se presenta el valor mas alto de ella (Figura 7).

En el caso de las curvas donde hubo dos puntos de equivalencia (como fue el caso del bicarbonato, el carbonato y en algunos casos el ácido) se tomó el punto de equivalencia que

correspondía a la neutralización del ácido o base de la retitulación. En estos casos solo la porción de la gráfica donde estaba el punto de equivalencia de interés se ajustaba la curva para obtener la derivada y el punto de equivalencia.

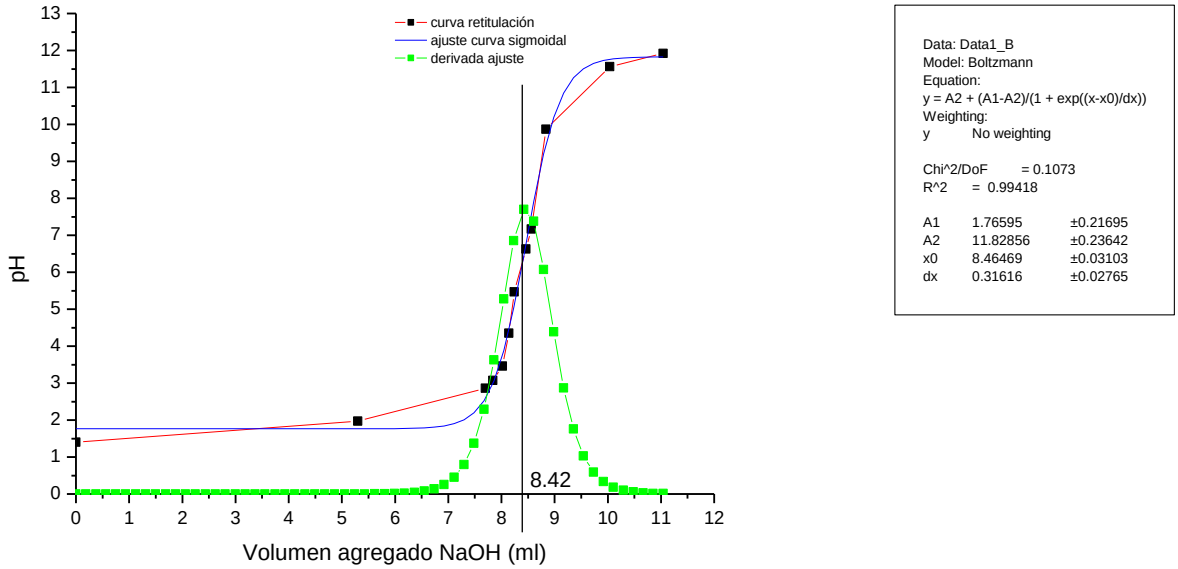


Figura 7. Obtención del punto de equivalencia en la retitulación de la solución de hidróxido de sodio en contacto con el carbón oxidado por dos horas

4.2.6.4 Espectroscopia de Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

La radiación infrarroja es absorbida por moléculas orgánicas que convierten esta energía en vibración molecular en particular entre 4000 y 400 cm^{-1}. Hay dos tipos de vibraciones moleculares: estiramiento, incremento y decremento de la distancia entre átomos en un enlace a lo largo de este; y flexión, el cambio en el ángulo de enlace con respecto a un átomo en común entre enlaces. Únicamente estos dos tipos de vibraciones se observan en el espectro de infrarrojo ya que existe un cambio en el momento dipolar de la molécula en observación (Silverstein et al., 1985).

Ya que el carbón es un material negro, este absorbe luz y calor, y por tanto puede absorber luz con mayor fuerza en la región de infrarrojo con suficiente energía para hacer vibrar a enlaces covalentes dando picos de fácil identificación (Leon et al., 1994).

Las muestras de carbón previamente secadas se trituraron en un mortero de ágata. El polvo de las muestras se analizó en un equipo Perkin Elmer FTIR System Spectrum GX y se usó un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) de cristal de diamante de un paso marca Smiths Dura Sampl IR II. Cada muestra se leyó en la región de 500 a 4000vcm^{-1} a 64 scans. Ya que el método por ATR tiene la limitación de aumentar la intensidad del espectro en función de la longitud de onda, es necesario hacer una corrección en el espectro obtenido (Coates, 2000). La corrección del espectro se hizo con el software OMNIC Versión 7.3 de Thermo Electrón Corporation.

4.2.6.5 Microscopía de barrido electrónico y espectroscopía de dispersión electrónica (SEM/EDS)

Para observar la morfología superficial de los carbones se usó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM5800-LV con un voltaje de aceleración de 15 kV. Previo a su análisis los carbones se secaron a 120ºC. La técnica de retrodispersado se usó para observar partículas que no fueran del mismo carbón adheridas en la partícula del carbón sin la necesidad de realizar análisis elemental para reconocerlas. Esta técnica fue útil para la comparación del carbón lavado y sin lavar.

Por medio de espectroscopia de dispersión electrónica acoplado al SEM se realizó el microanálisis elemental de los carbones para observar el efecto del lavado después de la activación y el contenido de hierro adquirido durante la impregnación.

Esta técnica al igual que la espectroscopia FTIR provee datos cualitativos de las muestras, ya que el alcance de estas técnicas en las muestras no garantiza la lectura de la totalidad de grupos superficiales o elementos como el hierro en el carbón pero si ayudan a observar si éstos se encuentran en él.

RESULTADOS

5.1 Caracterización de materia prima

El porcentaje de humedad sirve para poder expresar los resultados de las diferentes fracciones con referencia al material lignocelulósico seco. El porcentaje de humedad varía entre los materiales lignocelulósicos.

Las cenizas determinan la cantidad de sales minerales, en especial metales, que hay en la materia prima. El contenido de origen de metales en el carbón pueden influir en la remoción de arsénico, esto se observó por Lorenzen et al, 1995 que impregnaron con cobre dos carbones uno a partir de musgo de turba y otro de cáscara de coco siendo el primero, con mayor contenido de ceniza y el mejor removiendo arsénico. En la tabla 2 observamos que el contenido de cenizas en la materia prima del presente trabajo es bajo, lo cual fue favorable para el estudio ya que se requiere que no interfirieran metales, principalmente hierro.

Este porcentaje en cenizas se presenta de manera similar en madera de Eucalipto y Zarzo (Ngernyen et al., 2006).

Tabla 2. Características de la materia prima del carbón activado

COMPONENTES	**% en masa**
Humedad	6.35±0.10
Cenizas	1.14±0.12
Celulosa	*36.16±0.21*
Hemicelulosa	*25.00±0.14*
Lignina total	*30.57±0.21*
Extractivos orgánicos	*4.00±0.33*

Los extractivos del material representan los compuestos de bajo peso molecular solubles en diferentes tipos de solventes. Mediante una extracción con solventes orgánicos

los extractivos están compuestos, principalmente, por ceras, grasas, resinas, aceites y taninos.

Los valores del porcentaje de los componentes presentados en la tabla 2, son similares a los que se menciona tener aquellas especies de encino provenientes de Estados Unidos a comparación de algunas especies del estado de Puebla, en México. (Honorato y Hernández, 1998)

Petrov et al, 1999, estudiaron la activación física de carbon activado de varios materiales como hueso de durazno, de cereza y semillas de uvas observando que aquellos materiales con la menor cantidad de lignina obtuvieron carbones más microporosos. Por otro lado Toles et al, 1997 mostró que durante la activación física con dióxido de carbono de cáscara de almendra y de nuez, hubo un mayor rendimiento con aquel material que contenía un mayor contenido de lignina argumentando que esto se debe a que la lignina provee la fortaleza y la durabilidad al tejido leñoso. Los estudios anteriores sugieren que durante la activación del carbón, a partir de la especie de encino usada en este estudio, se desarrolle cierta mesoporosidad.

5.2 Activación

Las primeras pruebas de activación fueron con una relación 2/1 de vapor de agua/carbón vegetal con una hora de tiempo de activación (140 mL de agua por 70 g de carbón a un flujo de 2.33 mL min^{-1}) y 4/1 con media hora. En ambas pruebas se obtuvo un rendimiento muy bajo, en cuanto a cantidad de carbón producida, sugiriendo que la relación vapor de agua/carbón era alta por tanto se hicieron 3 pruebas más con los parámetros mostrados en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de activación preliminares

Relación vapor de agua/carbón	Tiempo de activación (min)	Flujo de agua usada para generar vapor (mL min^{-1})	% Rendimiento	Área superficial (m^2 g^{-1})
1/1	60	1.17	45	811
1/1	30	2.33	50	700
1/2	30	1.17	55	617

Se decidió por realizar dos corridas más para aumentar el área superficial. Esta vez se aumentó la relación a 1.5/1 con 60 y 30 min respectivamente.

Aunque se obtuvieron rendimientos menores con estas dos últimas corridas, se registraron mayores áreas superficiales como lo muestra la tabla 4. Se decidió usar los parámetros de la segunda experiencia presentada en la tabla 4, inyectando 1.75 mL agua tridestilada por minuto. Se realizaron 47 experimentos de activación con estos parámetros obteniendo en promedio un 36.7% de rendimiento (s=2.5).

Tabla 4. Comparativo de parámetros de activación

Relación vapor de agua/carbón	Tiempo de activación (min)	Flujo de agua usada para generar vapor (mL min^{-1})	% Rendimiento	Área superficial (m^2 g^{-1})
1.5/1	30	3.50	42	830
1.5/1	60	1.75	31	1124

Para homogenizar la cantidad de carbón activado obtenido, se siguió el siguiente procedimiento: todo el material apilado se colocó bajo una campana de extracción, se tomó material de los extremos y éste se apiló aparte formando una nueva porción hasta haber apilado todo el material de la primera porción. Este proceso se realizó tres veces y luego se procedió con el método del cuarteo (NMX-AA-015-1985) y así se obtuvo 102.72 g de material que se separaron como referencia. El carbón activado se denominó CSL.

Tabla 5. Referencias de activación de algunos materiales lignocelulósicos

Referencia	Material precursor del CA	Temperatura de activación (ºC)	Tiempo de activación (h)	Área superficial BET (m^2 g^{-1})	Gas de activación
Ahmad et al., 2007	Madera de palma	619	1.5	733	CO_2/Vapor de agua
		798	3	529	CO_2/Vapor de agua
Amaya et al., 2007	Cáscara de arroz/ eucalipto (10/90)	920	1.75	1001	Vapor de agua
		920	2.5	1122	Vapor de agua
Ngernyen et al., 2006	Eucalipto	850	1	1016	CO_2
	Zarzo	850	1	828	CO_2
Prakash Kumar et al, 2006	Aserrín de árbol del hule	750	1	1092	Vapor de agua
Wu et al., 2005	Cáscara de pistache	830	2	821	Vapor de agua
Zhang et al., 2004	Encino	700	1	642	CO_2
		800	1	845	CO_2
		800	2	985	CO_2
Fan et al., 2004	Cáscara de avena	800	1	431	Vapor de agua
		800	2	625	Vapor de agua
	Residuos de maíz	800	1	442	Vapor de agua
		800	2	311	Vapor de agua

Referencia	Material precursor del CA	Temperatura de activación (ºC)	Tiempo de activación (h)	Área superficial BET (m^2 g^{-1})	Gas de activación
Robau Sánchez et al., 2001	Encino	800		900	CO_2
		840		1173	CO_2
Chang et al., 2000	Mazorca	800	1	897	Vapor de agua
		900	1	1063	Vapor de agua
		900	1	1014	CO_2

La relación agua/carbón es un factor importante en la activación pero para aumentar el área superficial fue el tiempo de activación el determinante o de otra manera la cantidad de agua por tiempo. La temperatura también es un factor importante en el incremento del área superficial (Tabla 5). El tiempo de activación se refleja en la cantidad de carbón fijo remanente después de la activación. También se ha observado que en algunos materiales al aumentar la temperatura y el tiempo de activación se disminuye el volumen de microporos y el área superficial denotando una estructura carbonácea más frágil en comparación con otros a las mismas condiciones (Fan et al., 2004; Zhang et al., 2004). También el hecho de aumentar el tiempo de activación influye en la cantidad de meso y macroporos (Strand, 2001) que se desarrollan, por tanto los parámetros a escoger dependerán de las características que se buscan en el carbón.

En la tabla 5 se puede observar que los valores de área superficial obtenidas en el presente estudio son similares a los obtenidos por algunos autores, sin embargo los autores que reportan activación con dióxido de carbono obtienen mayores porcentajes de carbón fijo en la activación en comparación con la activación usando vapor de agua.

Otro factor de importancia es el tamaño de partícula i.e. Prakash Kumar et al., 2006 obtuvieron la mayor área superficial con la mayor temperatura de activación, 750ºC, y el menor tamaño de partícula (0.46 mm) utilizado. Sin embargo la partícula de carbón al someterse a varias etapas como lavado u oxidación puede sufrir una pérdida en su volumen por tanto, en este estudio, fue conveniente usar un tamaño de partícula mayor y evitar la menor pérdida posible de carbón.

5.2.1 Lavado

Ya que después del lavado el máximo pH que se alcanzaba era de 4, se usó una solución de NaOH 0.3M para elevar el pH y dejar el carbón lo más neutro posible. El carbón se lavó en cuatro pasos obteniendo un pH promedio de la solución de lavado de 6.7.

5.2.2 Caracterización

5.2.2.1 Adsorción con nitrógeno

El lavado del carbón aumentó el área superficial del mismo (tabla 6) sugiriendo que el

ácido eliminó ciertas impurezas que tapaban los poros.

Tabla 6. Área superficial y microporosidad de las muestras de carbón activado lavado y sin lavar

Muestra	Área superficial (m^2 g^{-1})[a]	Vmi (cm^3 g^{-1})[b]	Vt (cm^3 g^{-1})[c]	Vmi/Vt[d]	Vm (cm^3 g^{-1})[e]
CSL	983	0.429	0.688	0.624	0.259
CLA	1240	0.523	0.872	0.600	0.349

a Por el método multipoint BET

b Volumen de microporos por Dubinin Radushkevich

c Volumen total de poros

d Fracción de microporos

e Volumen de mesoporos, Vt-Vmi

El área superficial, el volumen de microporos y la fracción de volumen de microporos presentada en la tabla 6 es similar a la observada por otros autores (Wu et al., 2005; Chang et al., 2000) usando carbones activados por vapor de agua a partir de cáscara de pistache y mazorca. La fracción de microporos se conserva después del lavado. Se ha observado que materiales blandos desarrollan una gran cantidad de mesoporos al activarse físicamente mientras que aquellos de naturaleza dura desarrollan en su mayoría microporos (Strand, 2001). Por otro lado Ngernyen et al., 2006 observaron que en la activación con CO_2 de carbón a partir de eucalipto, cuando se aumentaba la temperatura de activación a mas de 800ºC se comenzaba a observar la formación de ciclos de histéresis en las isotermas de adsorción. En este estudio tanto la temperatura de activación como la composición química del material precursor pudieron haber sido el factores influyentes en la formación de la mesoporosidad.

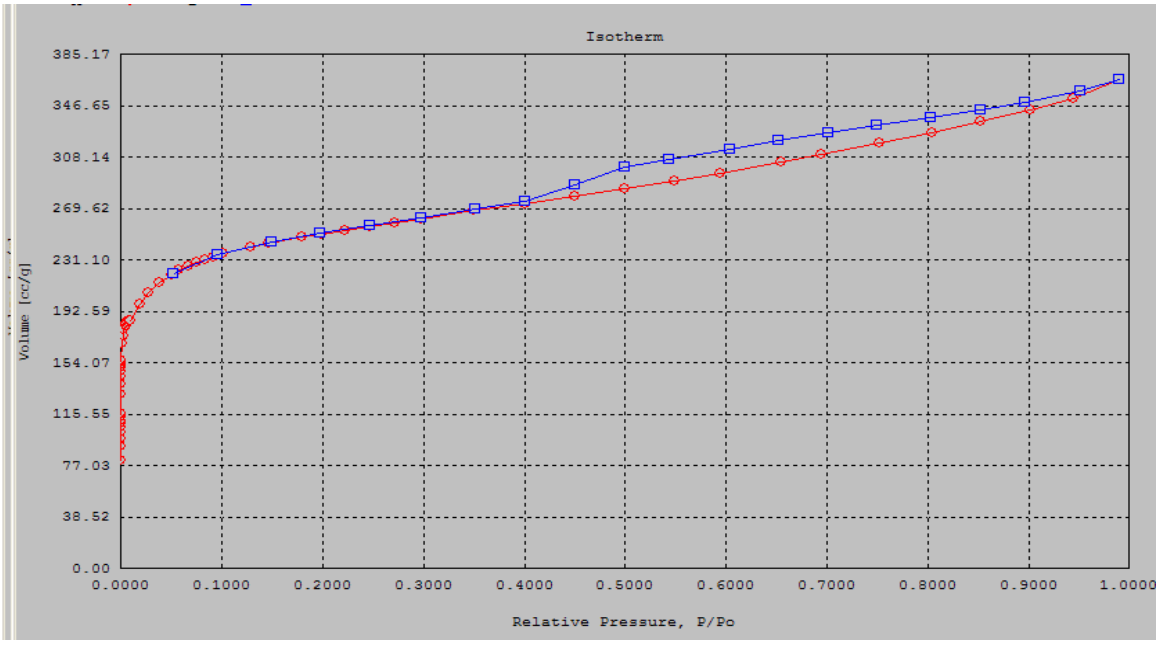


Figura 8. Isoterma de adsorción de nitrógeno

Wu et al, 2005 muestran una isoterma similar para un carbón activado con vapor a partir

de cáscara de pistache. Este carbón se activó a una temperatura similar (830ºC) pero por más tiempo (2 horas) y con una menor área superficial (821m^2 g^{-1}) que la del presente estudio.

La isoterma de la figura 8 muestra una región de histéresis a partir de una presión relativa de 0.5, esto se asocia con poros tipo en forma de ranura (slits) y a mesoporos (Zhang et al., 2004; Wu et al., 2005) ya que la condensación capilar del adsorbato en los poros ocurre a mayor presión relativa que la evaporación del mismo en la desorción. De acuerdo a los cinco tipos de ciclos de histéresis de acuerdo a *de Boer (Lippens y de Boer, 1965)*, el ciclo de histéresis presentado en la isoterma de la gráfica 1 corresponde al tipo B, el cual está asociado con poros en forma de ranura.

5.2.2.2 Punto de carga cero

El punto de carga cero, un medición indirecta de la carga superficial del carbón, muestra que el carbón lavado tiene un valor de pHpzc que puede compararse con los medidos por varios autores al activar físicamente ya sea carbón mineral o de madera (Anoop y Anirudhan, 2003; Vaughan y Reed, 2005). Comparados con los presentados en carbones activados químicamente (Issabayeva et al., 2006; Yamamura et al., 2003) (pHpzc~2) el valor de pHpzc que se obtuvo es muy poco ácido.(Tabla 7).

Tabla 7. Valor del pH del punto de carga cero para el carbón activado lavado

Muestra	pHpzc
CLA	6.38±0.17

En la figura 9 se puede observar que el pHpzc es aquel donde existe un equilibrio entre la carga de la superficie del carbón y los iones en solución.

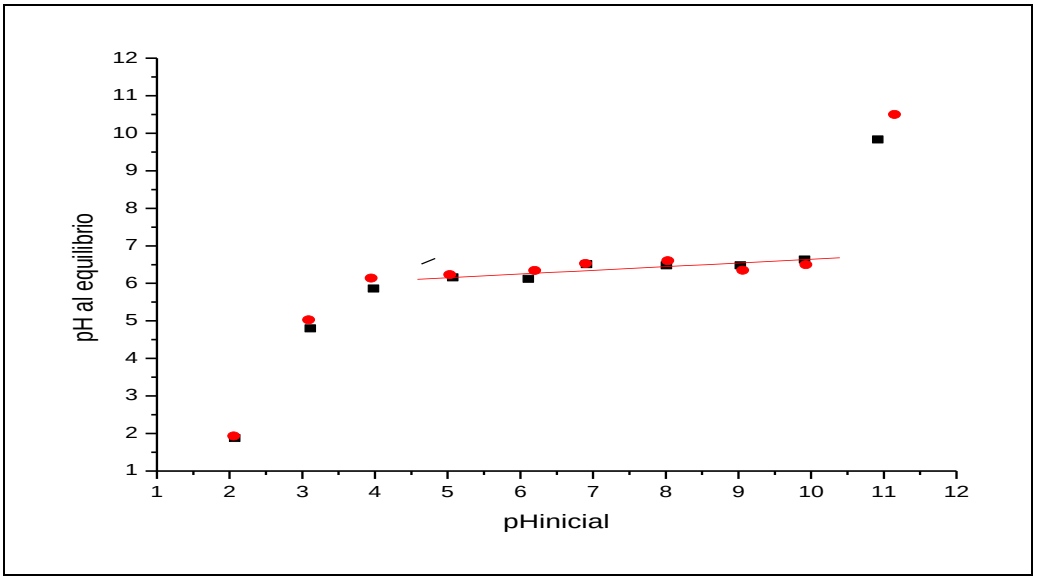


Figura 9. Obtención del pHpzc del carbón activado lavado

5.2.2.3 Titulación Boehm

Los resultados de este método (tabla 8) muestran que el carbón activado sin oxidar lavado presenta un mayor número de grupos funcionales básicos en comparación a los ácidos. Aunque hay mayor cantidad de grupos básicos, de acuerdo al valor del pHpzc los grupos ácidos le confieren cierta acidez. Esto puede sugerir que la cantidad de grupos básicos sean más débiles que su contraparte (i.e. ácidos carboxílicos), incluso se argumenta que la basicidad de un carbón se debe a grupos tipo pironas, bases muy débiles (Boehm, 2002).

Tabla 8. Grupos funcionales por titulación Boehm del carbón activado lavado

Muestra	Grupos funcionales (meq g^{-1})			Total grupos funcionales (meq g^{-1})	
	Carboxílicos	Fenólicos	Lactonas	Ácidos	Básicos
CLA	0.11	0.14	0.03	0.28	0.62
%[a]	39.39	49.23	11.38	100	N.A.

a Es la fracción que representa cada grupo funcional= grupo funcional/total grupos ácidos

5.2.2.4 FTIR

En el espectro de la muestra del carbón activado lavado (Figura 10), se observan varios picos entre 2350 y 1900. La aparición de varios picos entre 2000 y 1660 cm^{-1} se le ha atribuido a la combinación de bandas aromáticas (Coates, 2000). Por otro lado la presencia de grupos nitrilo se observa en un rango de 2250 a 2000 cm^{-1} (Silverstein, 1985). Ya que estos picos se observaron en esta y las muestras posteriores que se analizaron se consideró que son propios de la naturaleza del carbón.

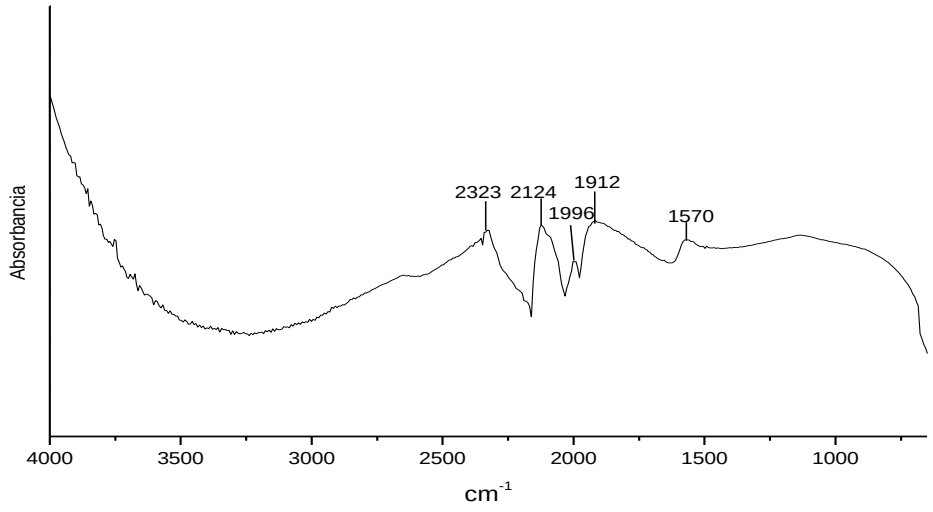


Figura 10. Espectro FTIR por ATR para el carbón activado lavado

Otro pico característico se encontró en 1570 cm^{-1}. Entre 1500-1600 cm^{-1} se observan las vibraciones características de grupo aromático debido al enlace C=C, sin embargo esta región se puede sobreponer a una región entre 1550 y 1570 cm^{-1} donde se observan las

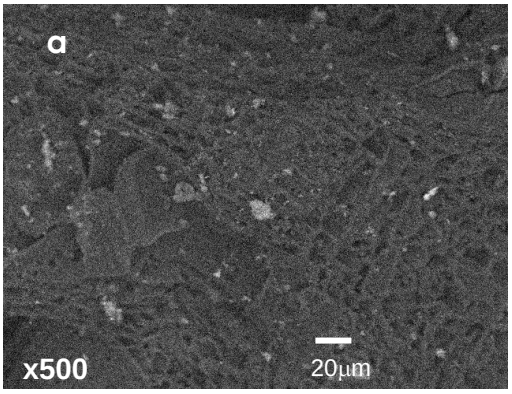
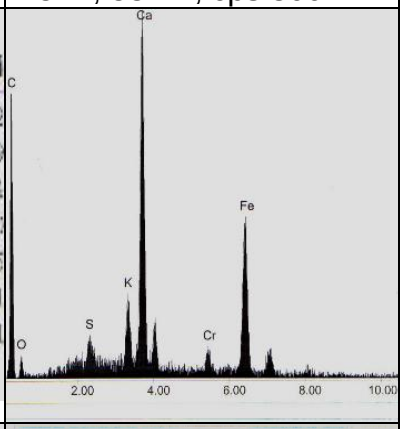
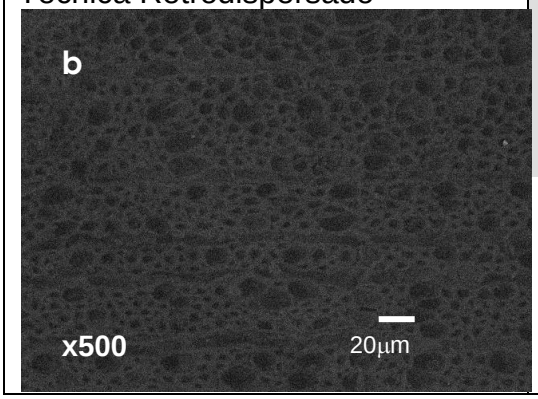
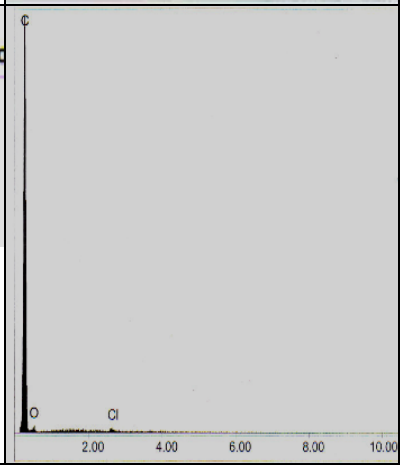
vibraciones de estiramiento del enlace C=O en sistemas conjugados como en grupos ester, cetonas y dicetonas.

5.2.2.5 SEM/EDS

El lavado del carbón, como puede observarse en la tabla 9, eliminó elementos no deseables como el hierro y el cromo que pudieron adquirirse del mismo reactor donde se activó. Estos elementos pudieron obstruir poros lo cual apoya también el incremento del área superficial después del lavado. La técnica de retrodispersado en el microscopio electrónico de barrido permite observar mejor elementos que no forman parte de la estructura del carbón ya que los destaca en la imagen. En ocasiones, con solo la micrografía por SEM no se puede saber con exactitud si es una imperfección de la estructura carbonosa o se trata de algún elemento.

La eliminación de estos elementos es de importancia ya que además de obstruir poros pueden interferir en los resultados ya que uno de los objetivos de este estudio es impregnar con hierro el carbón.

Tabla 9. Comparativo de carbón activado sin lavar (a) y lavado con ácido (b) por SEM/EDS

SEM CSL 15kV Técnica Retrodispersado	Análisis elemental EDS	EDS CSL 1700x, 15kV, 53mA, cps 300
	Element Wt % At % K-Rati C K 34.22 65.05 0.1292 O K 3.72 5.31 0.0079 S K 1.03 0.73 0.0094 K K 3.44 2.01 0.0340 CaK 20.31 11.57 0.1996 CrK 3.00 1.32 0.0281 FeK 34.27 14.01 0.3031 Total 100.00 100.00	
SEM CLA 15kV Técnica Retrodispersado 	Element Wt % At % K-Ratio C K 94.03 95.72 0.8117 O K 5.29 4.04 0.0098 ClK 0.68 0.24 0.0061 Total 100.00 100.00	

5.3. Oxidación

5.3.1 Lavado

La tabla 10 muestra el pH del agua de inmersión de los distintos carbones oxidados después de haberse lavado el carbón.

Tabla 10. Valores del pH final del agua de lavado de los carbones oxidados

Muestra	pH final (después del lavado)
CO2	4.4
CO4	4.8
CO6	4.6

El carbón aún después de lavarse conserva su carácter ácido debido a la oxidación que le confirió grupos superficiales ácidos.

5.3.2 Caracterización

5.3.2.1 Adsorción con nitrógeno

El tratamiento con ácido en un carbón aumenta grupos superficiales en el carbón pero afecta el área superficial y la microporosidad del carbón (Strelko y Malik, 2002; Soto et al., 2003; Moreno et al., 1995). El área superficial de los carbones oxidados (tabla 11) es poco menor a la del carbón activado lavado que no está oxidado (tabla 6) al igual que el volumen de microporos. Esta disminución es alrededor de 10 hasta 30%.

Tabla 11. Área superficial y microporosidad para los carbones activados oxidados

Muestra	Área superficial (m^2 g^{-1})	Vmi (cm^3 g^{-1})	Vt (cm^3 g^{-1})	Vmi/Vt	Vm (cm^3 g^{-1})
CO2	901	0.371	0.675	0.550	0.304
CO4	1080	0.454	0.727	0.624	0.273
CO6	1090	0.462	0.717	0.644	0.255

Hay que destacar que para el carbón oxidado por dos horas es donde existe un mayor cambio sin embargo tanto el área superficial como la fracción de microporos comienzan a aumentar conforme el tiempo de contacto sugiriendo que el ácido nítrico difunde a través de la red porosa, llegando a los microporos, afectando su ancho y por consiguiente su volumen. Sin embargo el tiempo de contacto también puede erosionar las paredes haciendo los poros cada vez más amplios y debilitando la estructura carbonosa.

En la figura 11 se puede observar el cambio en el área superficial del carbón activado lavado (CLA) con respecto a los carbones activos oxidados sin embargo no hay un cambio notable en la proporción de mesoporos.

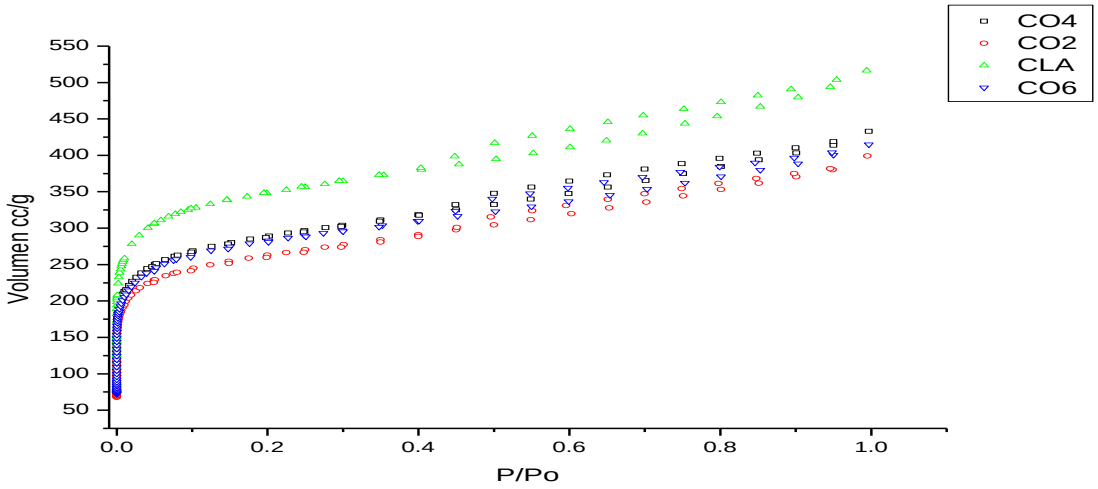


Figura 11. Isoterma de adsorción de nitrógeno para los carbones activados oxidados y sin oxidar

En un estudio realizado por Ribeiro et al 2003 se presenta la oxidación de carbón activado con ácido nítrico concentrado por 2,4,8,16 y 36 horas observando que en el área superficial en los carbón activado por 36h disminuyó alrededor de 33% en comparación al carbón que no fue oxidado. Sin embargo la oxidación de 2 a 8 horas no afectó de manera considerable el área superficial (menos del 13%) e incluso se observó que a partir de 8 horas de oxidación la cantidad de grupos funcionales no cambia aunque se presenta una menor pérdida en peso del carbón.

5.3.2.2 Punto de carga cero

En la tabla 12 se muestra los pHpzc para los carbones oxidados, estos valores confirman que los grupos funcionales que se adquirieron en la oxidación son de naturaleza ácida ya que con respecto al pHpzc del carbón activado lavado este disminuyó notablemente.

Entre los carbones oxidados hay una tendencia a disminuir conforme aumenta el tiempo de contacto. Realizando una ANOVA (anexo 4.1) de un factor se encontró con un nivel de significancia de 0.05 que si hay diferencia significativa entre los datos.

Tabla 12. Valores de pHpzc para los carbones oxidados

Muestra	***pHpzc[a]***
CO2	3.61±0.03
CO4	3.35±0.02
CO6	3.14±0.02

a Valores promedio de tablas en el Anexo 4

El carbón oxidado por seis horas es el que registró el valor menor de pHpzc lo cual se espera ya que el ácido estuvo en contacto más tiempo con el carbón confiriéndole mayor

acidez a la superficie del carbón. Los valores obtenidos pueden compararse con el que obtuvieron Moreno et al., 2000 cuando oxidaron un carbón activado con ácido nítrico obteniendo un valor de 3.79.

5.3.2.3 Titulación Boehm

En la tabla 13 se puede apreciar que a diferencia del carbón activado lavado, en el cual predominaban los grupos básicos, al oxidar el carbón este adquiere grupos ácidos y disminuyen los grupos básicos. El carbón oxidado por dos horas adquiere principalmente grupos carboxílicos y fenólicos. Conforme aumenta el tiempo de oxidación la cantidad de lactonas aumenta también y los grupos fenólicos disminuyen casi de manera proporcional. Moreno et al., 1997 observaron el mismo efecto con un carbón activado con vapor de agua a partir de hueso de aceituna y oxidado en una solución saturada de $(NH_4)_2S_2O_8$ en H_2SO_4 en un periodo de tiempo de 2 a 5 horas. Esto sugiere que las lactonas puedan formarse a partir de grupos hidroxilo; Boehm, 1994 sugirió que los grupos hidroxilo o carboxilo pueden condensar con grupos carbonilo para formar lactonas. Los grupos carbonilo pueden formarse sin ser detectados por el método realizado, Boehm recomienda el uso de una base muy fuerte como etóxido de sodio para poder detectar este tipo de grupos.

En todas la muestras se observa que el carbón al ser oxidado cambia su superficie añadiendo principalmente grupos carboxílicos, Soto et al, 2003 observaron un comportamiento similar, incluso con solo 1 hora de oxidación con ácido nítrico. La muestra debe secarse en estufa ya que al secar al vacío todos los grupos funcionales se encontraron en cantidades similares. Este estudio sugiere que el secado en estufa le confiera cierta cantidad de estos grupos.

Tabla 13. Grupos funcionales determinados por titulación Boehm

Muestra	Grupos funcionales (meq g^{-1})				
	Carboxílicos	Fenólicos	Lactonas	Total grupos ácidos	Básicos
CO2	0.89	0.94	0.25	2.08	0.10
%	42.93	45.06	12.01	100	
CO4	0.98	0.60	0.70	2.28	0.19
%	42.94	26.16	30.90	100	
CO6	0.82	0.50	0.71	2.02	0.18
%	40.44	24.63	34.93	100	

Valores similares han reportado varios autores (Moreno et al., 2000; Strelko y Malik., 2002; Salame y Bandosz, 2001) oxidando CA con ácido nítrico, siendo el ácido nítrico el que más contribuye con grupos ácidos en comparación con el peróxido de hidrógeno. Aunque se presentan valores similares a los de este estudio, la oxidación no es en las mismas condiciones, I. I. Salame y Bandosz, 1998 oxidaron por 24 h a temperatura ambiente con ácido nítrico al 73%. Esto indica la influencia de la temperatura en la oxidación. Soto et al, 2003 confirma este hecho al observar que no había cambio significativo en el número de grupos superficiales ácidos en un carbón activado sin oxidar y después de oxidado por 1 h a

temperatura ambiente con ácido nítrico; en cambio si se aumentaba la temperatura en el mismo tiempo la cantidad de grupos aumentó. Oh y Lim, 2005 presentan valores más de tres veces mayores a los de este estudio, los autores oxidan también con ácido nítrico sin embargo la oxidación es a temperatura ambiente por 48 horas. También es muy importante la naturaleza química del precursor, la reacción puede ser distinta dependiendo de las características de los grupos preexistentes.

La oxidación del carbón activado mediante reflujo a ebullición con una mezcla HNO_3 conc.: H_2O (1:2) v:v confiere prácticamente la totalidad de grupos ácidos superficiales a las 2 horas de procesamiento de acuerdo a la titulación Boehm. Sin embargo, a mayor tiempo en reflujo con dicha mezcla, aumenta la cantidad de grupos con mayor fuerza ácida en superficie.

5.3.2.4 FTIR

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de los carbones oxidados a diferentes tiempos con ácido nítrico (Figura 12). Una vibración característica tanto de ácidos carboxílicos, lactonas y esteres es la de estiramiento en C=O, la cual se presenta en el intervalo de 1800-1650cm^{-1}. Más específicamente, en los ácidos carboxílicos, este enlace asociado en un dímero se observa en la región entre 1740 y 1650 cm^{-1} (Pretsch et al, 1980). Este pico aparece solo en los espectros de los carbones oxidados entre a 1723 y 1734 cm^{-1}. Varios autores coinciden con la aparición de este pico en los carbones oxidados (Chingombe et al, 2005; Oh y Lim, 2005; Cagnon et al., 2005).

El enlace O-H es muy fuerte en los grupos carboxílicos debido a la estructura iónica resonante. Esto también da pie a que estos grupos formen estructuras diméricas estables en la fase condensada (sólido o líquido). La absorción de la vibración de estiramiento de O-H para este grupo se observa comúnmente en la región de 3300-2500 cm^{-1}, este pico no aparece en el espectro esto probablemente a que los grupos carboxílicos se encuentran interaccionando con otro elemento o compuesto que no permite su observación.

Al igual que en los ácidos carboxílicos, el enlace O-H es característico de los alcoholes y fenoles y se observa en la región de 3650-3584 cm^{-1}, esta banda no se observa en los espectros. Las propiedades de los grupos funcionales pueden verse afectadas por efectos estéricos, quelantes o inductivos con otros grupos adyacentes muy próximos (Leon et al., 1994). En algunas estructuras se ha visto que esta no se observa debido a que presenta un impedimento estérico en el enlace con hidrógeno (Coates, 2000).

Ya que el enlace C=O también es característico de las lactonas y esteres puede haber un traslape en la frecuencia de este junto a la banda producida por los ácidos. Otra vibración de estiramiento característica es la que hay en C-O cuya absorción ocurre en la región de 1300-1000 cm^{-1}. Esta zona es de difícil elucidación por lo que puede deberse a la existencia de grupos fenólicos y carbonílicos, tanto aromáticos como alifáticos. No obstante, en las lactonas el estiramiento C-C(=O)-O se observa en la región de 1250 a 1111cm^{-1}. Por tanto los picos en los carbones entre 1188 y 1225 cm^{-1} denotan la presencia de lactonas en el carbón (Silverstein et al., 1985).

Al igual que en el carbón activado sin oxidar, en todos los carbones oxidados aparece un pico entre 1573 y 1585 que se le puede atribuir al enlace C=C (1500-1600 cm^{-1}) o al enlace C=O en sistemas conjugados como esteres o dicetonas (1550 y 1570 cm^{-1}). Las bandas encontradas más importantes se encuentran resumidas en la tabla 14.

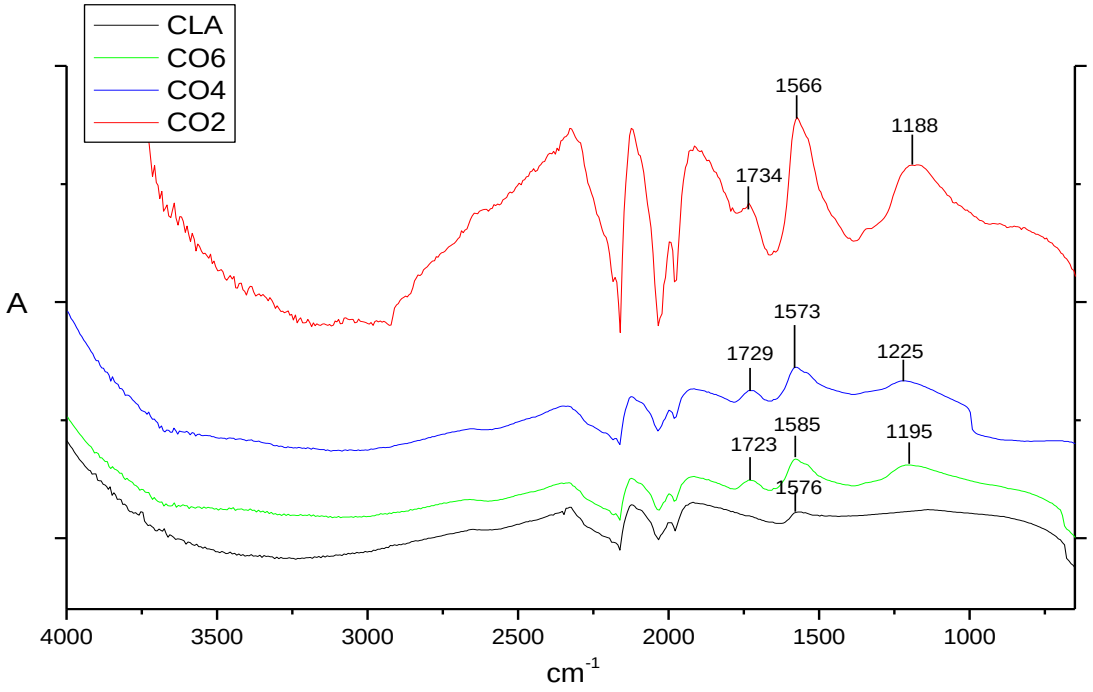


Figura 12. Espectro FTIR por ATR de carbones oxidados y sin oxidar

Oh y Lim, 2005 observaron un pico en 2360 cm^{-1} atribuyéndolo a la presencia de compuestos alifáticos. En el presente estudio se presenta un pico a una frecuencia un poco menor (2328 cm^{-1}) a la presentada por el autor anterior, sin embargo esta se encuentra en todos los carbones.

Tabla 14. Bandas en FTIR encontradas en los carbones activados oxidados y sin oxidar.

Intervalo	Asignación
2000–1660 (varias)	Combinación de bandas aromáticas
1800-1650	Vibraciones de estiramiento de C=O en lactonas, cetonas y anhídridos carboxílicos
1500-1600	Vibraciones de estiramiento C=C
1570-1550	Vibraciones en sistemas conjugados como esteres y dicetonas
1300-1000	Vibraciones de estiramiento C-O
1250-1111	Vibraciones de estiramiento C-C(=O)-O en lactonas

5.4 Impregnación con hierro

5.4.1 Impregnación preliminar

La figura 13 muestra que no hay diferencia entre el carbón oxidado y sin oxidar al remover el hierro cuando el pH de la solución no se controla. La remoción de hierro solo fue de alrededor de un 20%. Se puede apreciar, también que desde la primera hora se ha alcanzado el total de la remoción en ambas muestras.

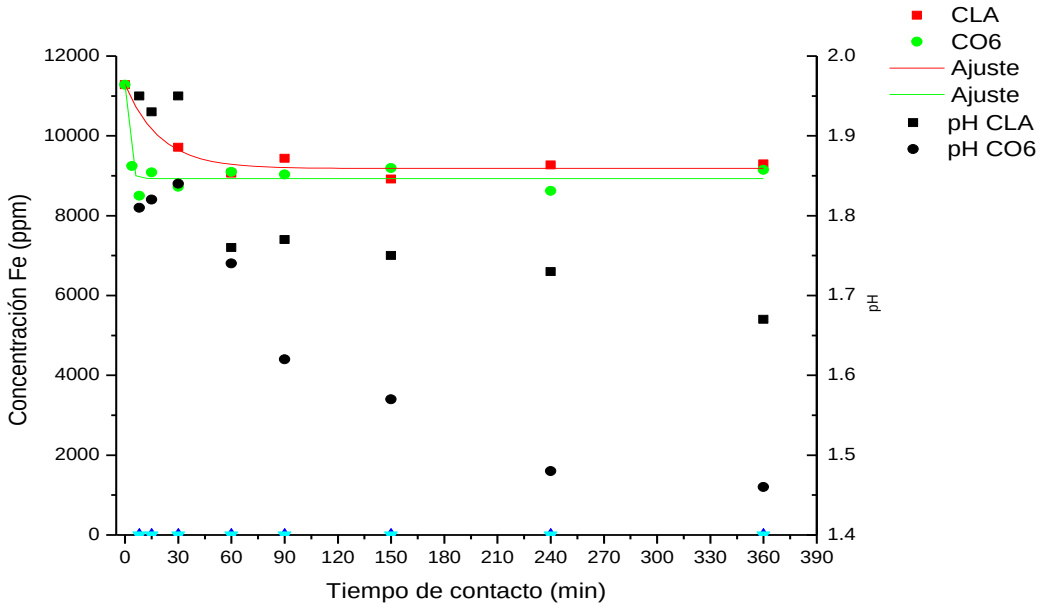


Figura 13. Impregnación preliminar de adsorción de Fe en un carbón oxidado y sin oxidar

Hay que destacar que las condiciones fueron a un pH bajo y hay una diferencia mínima en el cambio de pH al inicio y al final de la corrida así como entre las muestras. La solución de hierro es ácida ya que hay liberación de iones hidronio al entrar en contacto la sal de hierro con el agua.

$$Fe^{2+} + H_3O^+ \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ \qquad \text{Ecuación 4}$$

(Constante de reacción, Kr=1.37X10^{11})

La baja remoción de hierro por parte del carbón oxidado se le atribuye a que el pH de la solución se encuentra debajo del punto de carga cero por tanto los grupos superficiales del carbón oxidado no se encuentran cargados negativamente y adsorberían mínimamente al hierro mediante la formación de enlaces de coordinación.

Por lo observado en este estudio, se decidió primero controlar el pH y mantenerlo por encima del pHpzc del carbón y agregar el hipoclorito de sodio una hora después para permitir

que el hierro se adsorbiera lo más posible en el carbón para luego oxidarlo.

5.4.1.1 SEM/EDS

Los resultados obtenidos por EDS (Tabla 15) a través del microscopio electrónico de barrido muestran que fue incrementando la cantidad de hierro con el tiempo de contacto. El carbón oxidado de acuerdo a esta técnica presenta mayor contenido de hierro en el carbón, discrepando con la figura 13, la cual muestra de acuerdo al contenido de hierro remanente en solución, tanto el carbón oxidado como el sin oxidar removieron una cantidad similar de hierro.

Esta diferencia puede deberse a que antes el carbón se lavó y secó antes de analizarse, lo cual pudo remover hierro del carbón sin oxidar observándose esta diferencia en el análisis por SEM/EDS.

Tabla 15. Porcentaje en peso de hierro en muestras de carbón oxidado y sin oxidar por SEM/EDS durante la impregnación preliminar

	Carbón oxidado	**Carbón sin oxidar**	**Carbón oxidado**	**Carbón sin oxidar**	**Carbón oxidado**	**Carbón sin oxidar**
Tiempo de contacto	**360 min**		**90min**	**30min**	**2 min**	
% en peso	***FeK***		***FeK***		***FeK***	
Promedio	8.90 ± 2.35	4.91 ± 2.16	5.86 ± 2.61	3.17 ± 0.57	1.40 ± 0.13	1.36 ± 0.15

5.4.2 Cinética de adsorción de hierro

Con la obtención de la impregnación preliminar se concluyó que era necesario controlar el pH y subirlo por encima del pHpzc; en el caso de los carbones sin oxidar este tendría que ser por encima de 6.3, lo cual no se hizo por dos razones: la primera es que al subir el pH más de 4 el hierro en solución comienza a precipitar (el Fe(II) tiene una constante de solubilidad (25ºC) $8x10^{-16}$ y el Fe(III) es menor a $1x10^{-36}$) y por tanto no habría difusión dentro de los poros del carbón sino una precipitación en la superficie; la segunda fue para igualar condiciones en el carbón sin oxidar y oxidado.

Los estudios de equilibrio para la impregnación de los carbones (Figuras 14-16) muestran que la primera hora de contacto es donde se rimpregna la mayor parte del hierro. Para cada muestra se observan dos gráficas, una denota el cambió de concentración de hierro en solución en función del tiempo de contacto con el carbón activado, mientras que la otra es la cantidad impregnada de hierro (mg) por gramo de carbón, *qt,* en función del tiempo de contacto. En la figura 14 se puede observar que aquellos carbones sin oxidar (CSS y CSN) son los que adsorbieron menor cantidad de hierro, esto es de esperarse ya que la superficie del carbón sin oxidar no es ácida y por tanto no atrae a un catión como el hierro, sin embargo hay cierta impregnación del metal, lo cual se puede atribuir probablemente a una precipitación en superficie.

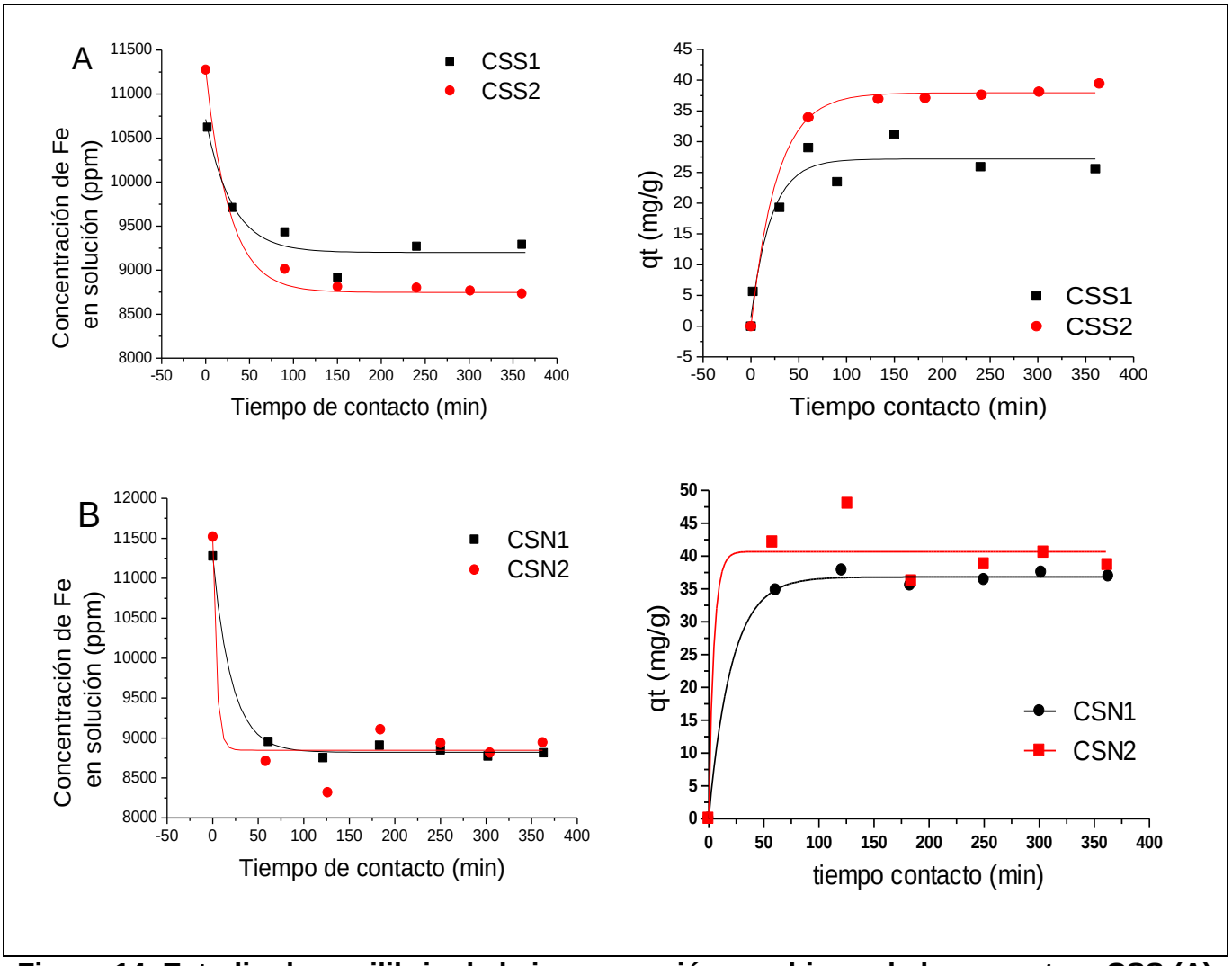


Figura 14. Estudio de equilibrio de la impregnación con hierro de las muestras CSS (A) y CSN (B).

Por otro lado los carbones oxidados COS y CON adsorbieron mayor cantidad de hierro que los carbones CSS y CSN (Figura 15). Esto confirma que los grupos funcionales que se adquieren durante la oxidación aumentan la retención de hierro en el carbón.

Se hubiera esperado una diferencia notable entre el carbón oxidado sin control con pH (COS) y aquel donde si hubo control (CON), ya que aunque haya grupos ácidos en la superficie del carbón, éstos deben estar cargados negativamente para atraer al catión, el hierro, de ahí el objetivo del control de pH. Sin embargo, al usar el hidróxido de sodio, el pH se controló alrededor de 3.2 lo cual es muy cercano al punto de carga cero del carbón oxidado (CO6) de acuerdo a la tabla 12; por tanto la superficie no se cargó negativamente.

Por otro lado las figuras 14 y 15 muestran que los carbones llegan prácticamente al equilibrio desde la primera hora, siendo mínima la cantidad de hierro que se adsorbe después.

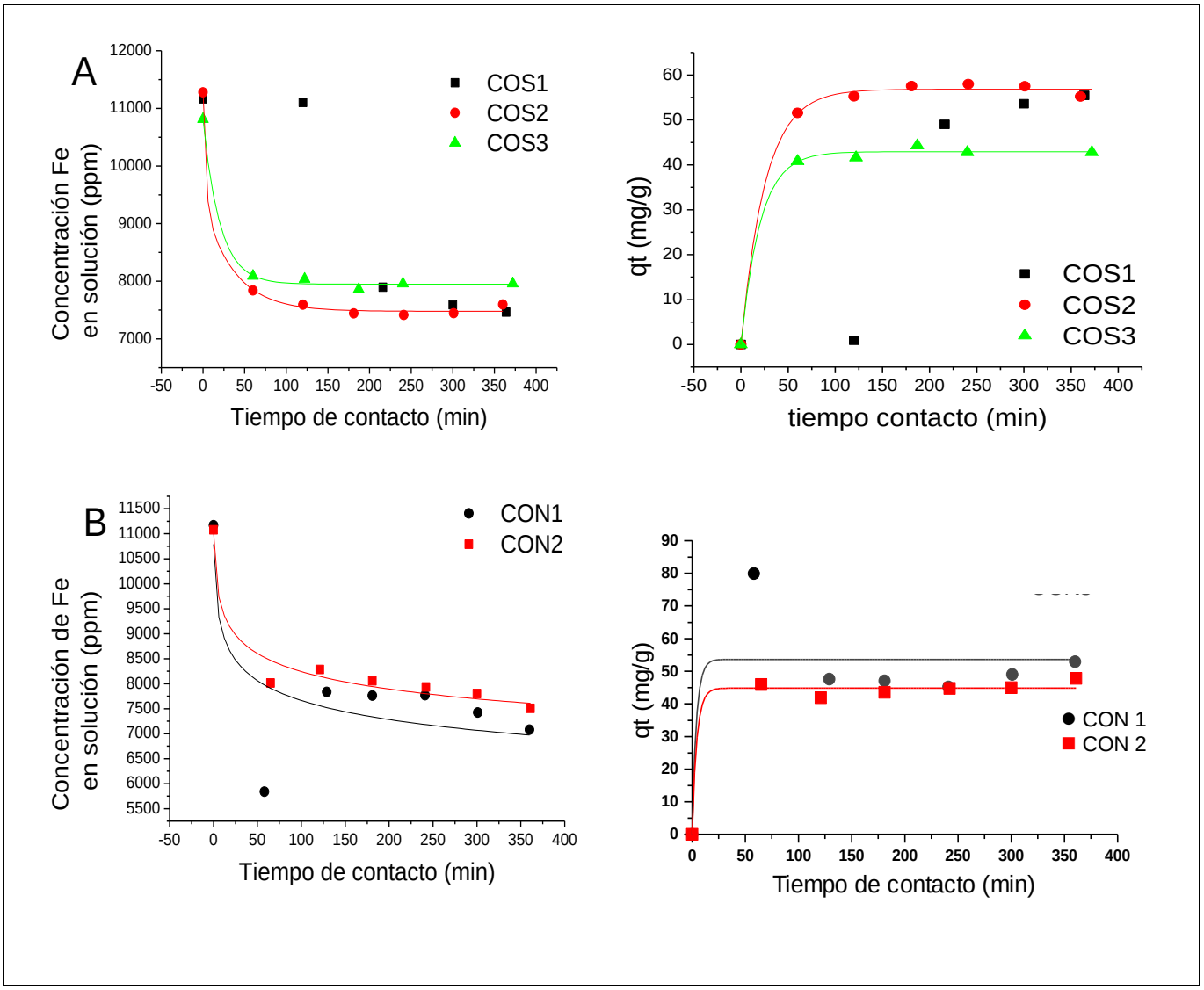


Figura 15. Estudio de equilibrio de la impregnación con hierro de las muestras COS (A),
CON (B).

La figura 16 muestra que los carbones cuyo control de pH fue a través de una solución amortiguadora, ya sea que se encuentre oxidado (COB) o sin oxidar (CSB), son los que muestran una mayor impregnación de hierro. En la figura 16-A se puede observar que CSB adsorbe en la primera hora una cantidad menor de hierro que COB al mismo tiempo de contacto, sin embargo, su adsorción aumenta con el tiempo hasta impregnar una cantidad similar de hierro.

Los carbones COB y CSB se impregnaron con mayor cantidad de hierro (Figura 17) que los otros carbones. La solución amortiguadora de acetato controló el pH alrededor de 3.6. En el carbón oxidado, este control del pH se encuentra por encima del punto de carga cero cargó la superficie del carbón negativamente permitiendo mejorar la impregnación del hierro. No obstante el carbón sin oxidar donde el pH se ajusto con la solución amortiguadora de

acetato obtuvo una mayor impregnación de hierro que los otros carbones oxidados impregnados (COS y CON), sugiriendo la influencia del ion acetato en la remoción del metal, aún sin los grupos superficiales ácidos que confiere la oxidación.

La influencia de la solución amortiguadora de acetato se ha observado por Chen et al 2003, los cuales modificaron la superficie del carbón activado con ácido cítrico para retener cobre Se realizó una cinética regulando el pH a 4.9 con solución amortiguadora acetato de sodio/ácido acético observando valores mas altos de la constante de cinética de velocidad intrínseca para la difusión intraparticular sugiriendo que se formen complejos con el cobre que puedan facilitar la transferencia de masa del metal.

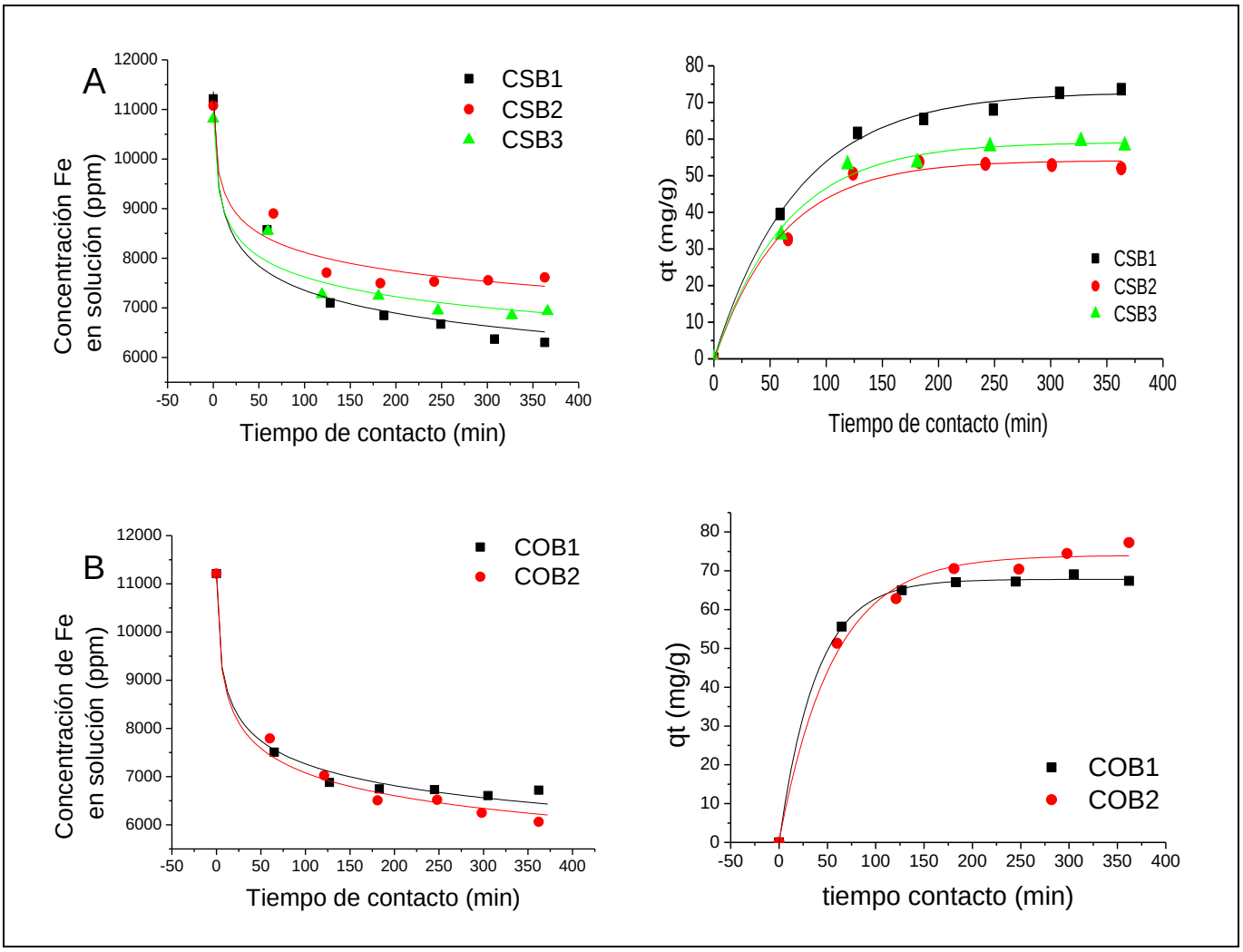


Figura 16. Estudios de equilibrio de la impregnación de las muestras CSB(A) y COB(B).

Mugisidi et al., 2007, por otro lado, modificaron carbón activado a partir de cáscara de coco con una solución de acetato de sodio al 15% y se usó para remover cobre observando que la remoción de éste aumenta al doble con esta modificación. Los autores sugieren que el acetato introducen ácidos carboxílicos a la superficie del carbón lo cual mejora la remoción del cobre.

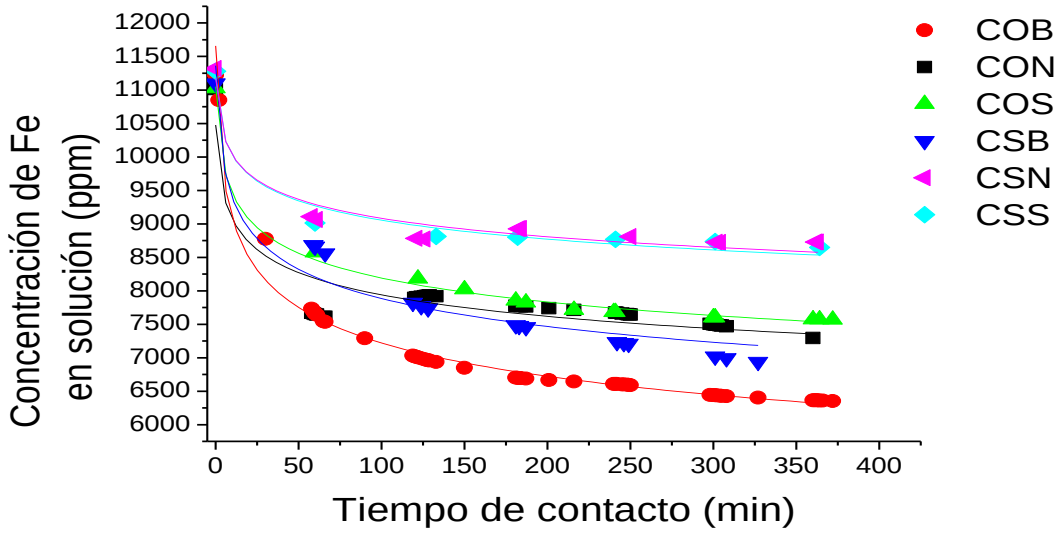


Figura 17. Cinética promedio de impregnación con Fe

Las muestras CSB y COB (Figura 18) removieron 65.9 y 72.3 mg de Fe por gramo de carbón respectivamente, es decir de un 6.5 a 7.2% de hierro en la muestra en comparación al 3.7-3.9% de hierro de los carbones sin oxidar CSS y CSN.

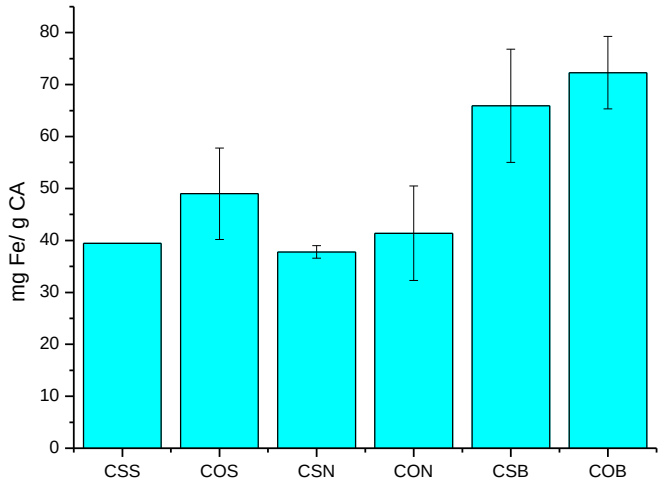


Figura 18. Cantidad de hierro impregnada en las muestras de carbón activado oxidado y sin oxidar.

Con el fin de explicar el comportamiento de la impregnación con hierro en cada condición de control de pH, se usó el software MEDUSA para crear diagramas de equilibrio de los compuestos en solución sin y con la adición del acetato en función del valor de pH de la solución. Los diagramas obtenidos se muestran en las figuras 19 y 20. Los datos que se introdujeron al programa fueron: la molaridad de la solución ferrosa, la conductividad eléctrica y la molaridad del acetato en solución. Uno de los inconvenientes del programa es que

dentro de los compuestos de la base de datos no se encontraba el ión hipoclorito por lo que se introdujo solo la acción de la oxidación del Fe (II) al Fe (III).

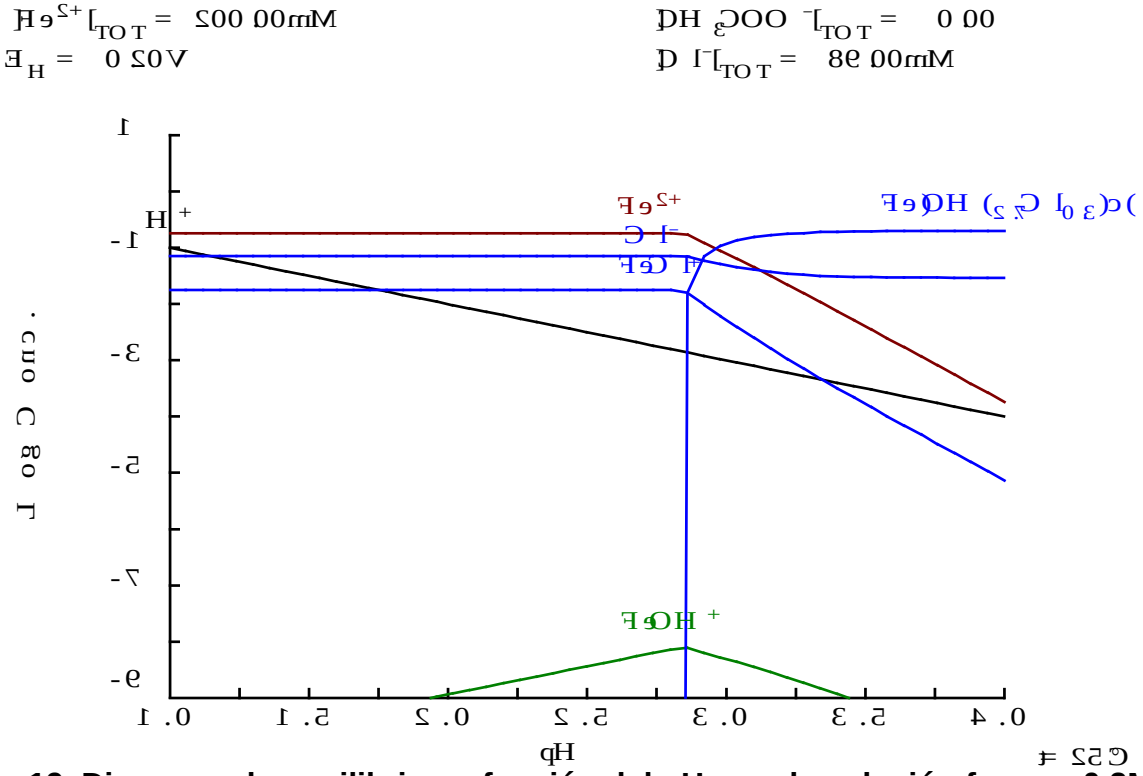


Figura 19. Diagrama de equilibrio en función del pH para la solución ferrosa 0.2M.

La figura 19 muestra el diagrama de equilibrio en función del pH sin añadir el acetato. Si no se controla el pH en la solución ferrosa junto con el carbón, este valor se mantiene alrededor de 2. En este pH se observa en el diagrama, el hierro se encuentra como ión ferroso. Cuando se controla el pH y se aumenta con el hidróxido de sodio manteniéndolo alrededor de 3.2 aparece un hidróxido férrico como precipitado. De acuerdo al diagrama en los carbones donde no se controló el pH (CSS y COS) aún cuando se agregó el hipoclorito de sodio, el Fe (II) no se oxidó a Fe(III).

No es hasta un pH mayor a 2.7 donde el hidróxido férrico se forma pero como un sólido que puede estar precipitando en los poros de los carbones donde se mantuvo el pH de la solución mayor a 3 (CSN y CON). En estos carbones no se observó una diferencia notable entre el carbón oxidado y sin oxidar lo que hace suponer que el hidróxido férrico se precipita en los poros del carbón sin que influyan los grupos superficiales. El valor de pH que se logró mantener con el hidróxido de sodio fue alrededor de 3.2 estando prácticamente en el punto de carga cero lo cual indica que no hay una carga neta negativa en la superficie que este atrayendo al hierro en solución.

Por otro lado en la figura 20 se muestra el diagrama de equilibrio cuando en la solución ferrosa a parte del hipoclorito se agrega el amortiguador de acetato. El amortiguador permite mantener el valor de pH de la solución alrededor de 3.6. A este valor de pH como se muestra en la figura se encuentran a parte del hidróxido férrico otras especies ionizadas como el

acetato ferroso. Más especies con hierro tienen una mayor posibilidad de adsorberse en el carbón y por tanto ser mayor la impregnación con hierro en los carbones donde se usó el amortiguador para controlar el pH de la solución ferrosa (CSB y COB).

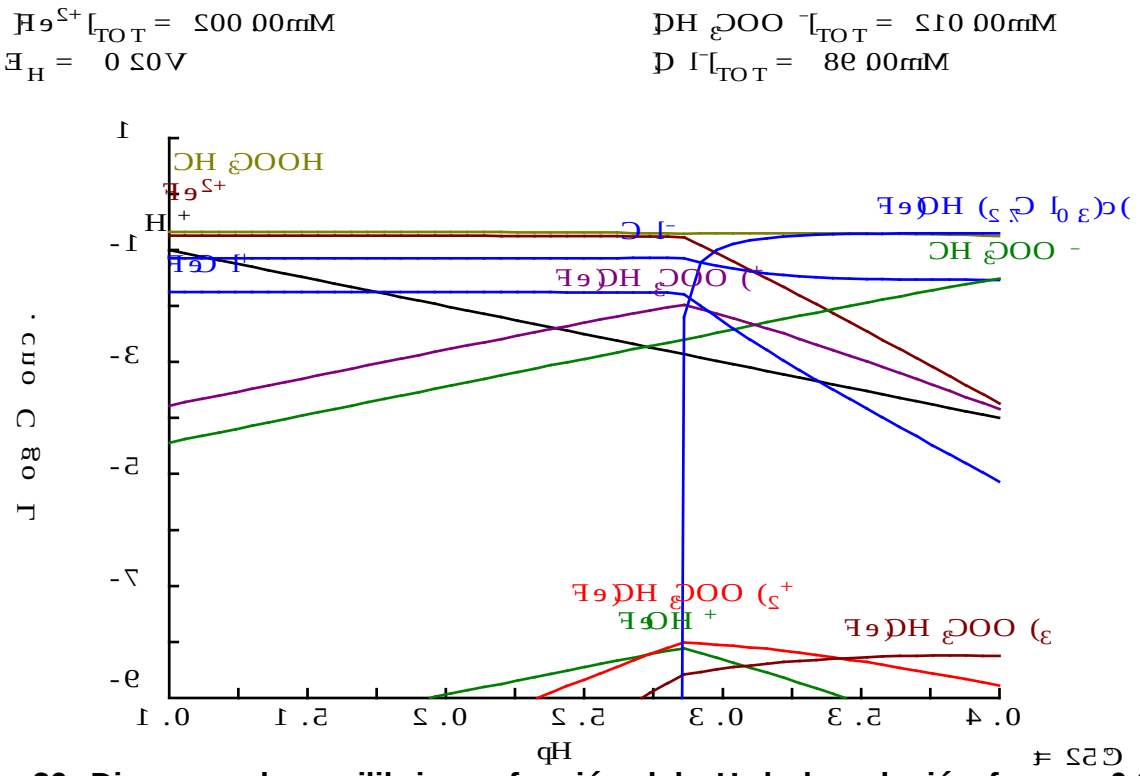


Figura 20. Diagrama de equilibrio en función del pH de la solución ferrosa 0.2M con adición de amortiguador de acetato.

Se oxidó una nueva cantidad de carbón con ácido nítrico por 6 horas para volver a impregnar con hierro controlando el pH con la solución amortiguadora de acetato para confirmar las remociones obtenidas. En esta ocasión también se tomó en cuenta el hierro que se removió del carbón en el lavado de éste. Los resultados se observan en la tabla 16.

Tabla 16. Cantidad de hierro en las muestras de carbón activado impregnadas con control de pH usando solución amortiguadora ac. acético/acetato

Muestras / mg g^{-1}	**CSB**	**COB**
1	44.90	63.21
2	42.97	58.55
3	40.39	58.32
Promedio	**42.75±2.26**	**60.03 ±2.5**

En esta ocasión se restó el hierro encontrado en el agua de lavado. Las réplicas de CSB presentaron mayor cantidad de hierro en el agua de lavado que COB además de que la solución con la muestra de CSB presentó cierto contenido de partículas en suspensión mientras que COB se encontraba en completa disolución.

El carbón oxidado presenta en esta ocasión una mayor impregnación de hierro que el carbón sin oxidar, lo cual confirma que los grupos funcionales ácidos adquiridos en la oxidación atraen a los iones férricos aumentando la impregnación de hierro. También debe considerarse que durante la impregnación de hierro con el carbón oxidado se usó mayor cantidad de solución amortiguadora para controlar el pH.

Gu et al, 2005 presentan un carbón con un contenido del 6.5% en hierro. Se impregnó con una solución de hierro inicial de 0.2 M bajo las condiciones presentadas en este estudio, a excepción del tiempo de contacto. Gu y colaboradores impregnaron durante 24 horas mientras que en este estudio solo se realizó por 6 horas obteniendo un resultado similar de remoción.

Tabla 17. Referencias sobre impregnación de hierro en algunos adsorbentes

Adsorbente	Concentración inicial de Fe (M)	Carga de carbón (g L^{-1})	Tiempo de contacto (h)	% Fe en peso adsorbido	Referencia
Lignito		6	48	3.4	Mohan y Chander, 2006
CA Dacro 20x50	0.2	66.7	24	6.5	Gu et al, 2005
CA Dacro 20x50	0.4	66.7	24	7.9	Gu et al, 2005
CA Dacro 20x40LI	0.2	66.7	24	6.4	Gu et al, 2005
CA Dacro 20x40LI	0.4	66.7	24	7.7	Gu et al, 2005
CA F400	0.2	46.7	48	5.7	Dastgheib et al, 2004
CA Macro	0.2	46.7	48	9.4	Dastgheib et al, 2004
CA Norit	-	-	-	7.0	Reed et al, 2000

El porcentaje de hierro impregnado del carbón obtenido en este estudio es similar al obtenido por otros autores usando carbones comerciales, como se muestra en la tabla 17. El tiempo de contacto del presente estudio fue menor (6 horas) a diferencia de los usados por estos autores, lo cual indica que la adsorción de hierro se ve favorecida por las condiciones de impregnación.

5.4.3 Lavado

En la tabla 18 se encuentran los valores de pH después de lavar los carbones impregnados con hierro, aunque el lavado se realizó de la misma manera y con la misma cantidad de agua hubo ciertas variaciones en algunos de ellos. Se esperaría que los carbones oxidados fueran los que obtuvieran valores menores de pH. La muestra con el valor menor fue CSB, un carbón no oxidado, lo que sugiere que la solución amortiguadora está influyendo en la superficie del carbón.

Tabla 18. Valores de pH final del agua de lavado de los carbones impregnados con hierro

Muestra[a]	pH final de lavado
CSN	4.3
CSB	3.7
CON	5.1
COB	4.5
COS	4.5

a ver metodología para las siglas utilizadas

5.4.4 Caracterización

5.4.4.1 Adsorción con nitrógeno

Como puede observarse en la tabla 19, la impregnación con hierro disminuyó el área superficial en los carbones oxidados de un 12 a 19% y un 7 a 15% en aquellos sin oxidar. Este hecho es de esperarse ya que el hierro adsorbido en micro y macroporos disminuye su volumen y por tanto en consecuencia el área superficial. Aunque se observa que el volumen de microporos ha disminuido, la fracción de éstos con respecto al volumen total de poros no lo hace. Este hecho sugiere que el hierro se encuentra acumulándose principalmente en mesoporos.

El área superficial es mayor en las muestras CSN y CSB ya que estos carbones no se encuentran oxidados y por tanto no poseen grupos funcionales en superficie que estén ocupando parte de la porosidad del carbón.

Tabla 19. Área superficial y microporosidad para los carbones activados impregnados con hierro

Muestra	Área superficial (m^2 g^{-1})[a]	Vmi (cm^3 g^{-1})[b]	Vt (cm^3 g^{-1})[c]	Vmi/Vt[d]	Vm (cm^3 g^{-1})[e]
CSN	1052	0.537	0.679	0.791	0.142
CSB	1156	0.594	0.754	0.788	0.160
CON	883	0.454	0.559	0.813	0.105
COB	964	0.450	0.621	0.725	0.171

a Por el método multipoint BET

b Volumen de microporos por Dubinin Radushkevich

c Volumen total de poros a p/p0= 0.95

d Fracción de microporos

e Volumen de mesoporos, Vt-Vmi

5.4.4.2 FTIR

En la figura 21 se observa que los carbones activados oxidado y sin oxidar impregnados con hierro en medio controlado por amortiguador de acetato (COB y CSB) presentan los

picos obtenidos por el carbón activado oxidado y el carbón activado lavado respectivamente.

En el carbón oxidado presenta (COB) los picos de 2652, 1734 y 1200 cm^{-1} que no presenta el carbón sin oxidar (CSB). El pico de 2652 se encuentra dentro del rango 3300-2500 cm^{-1} asignado para el enlace O-H de grupos carboxílicos. Este pico no se observó en las muestras de los carbones oxidados sin impregnar. Los picos 1734 y 1200 cm^{-1} son asignados a las vibraciones de enlace de C=O y C-O respectivamente en grupos carboxílicos, lactonas y ésteres.

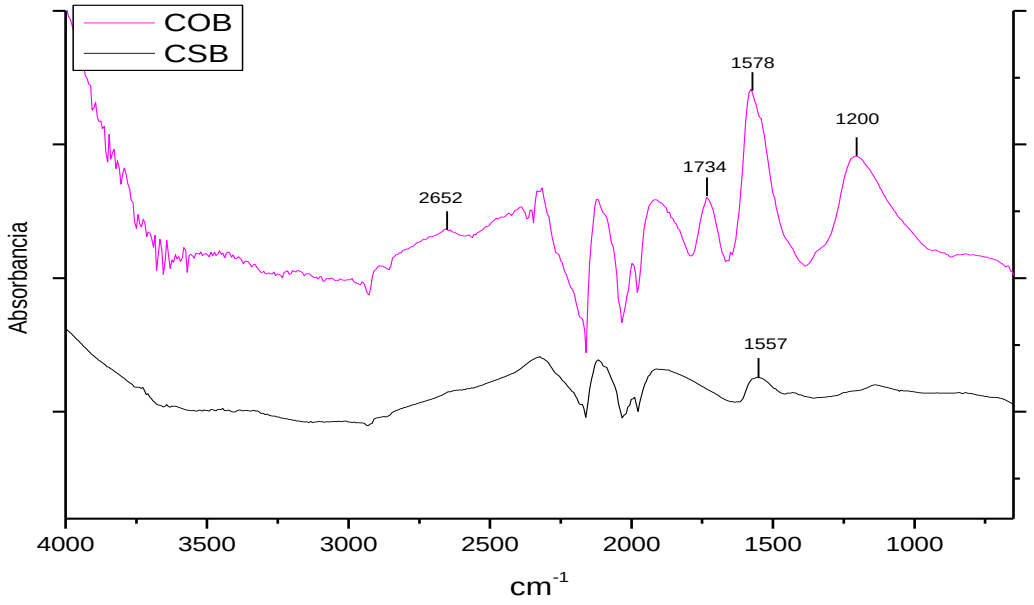


Figura 21. Espectro FTIR en ATR de las muestras de carbones impregnados con hierro CSB y COB.

5.4.4.3 SEM/EDS

La tabla 20 muestra los porcentajes en peso de los elementos encontrados en los carbones impregnados con hierro que removieron mayor cantidad de ese metal. El análisis por EDS se realizó tanto en los carbones ya lavados como en los que no se lavaron. Se puede observar que el lavado no remueve el hierro pero sí el sodio del carbón. En cuanto al cloro, éste se remueve solo en la muestra COB, mientras que en CSB el lavado sólo lo disminuyó, sugiriendo que se encuentre sorbido junto con el hierro.

El carbón sin oxidar impregnado con hierro en un medio regulado con la solución amortiguadora de acetato (CSB) presenta una mayor cantidad de hierro con respecto al carbón oxidado impregnado con hierro en las mismas condiciones (COB), cuando se esperaría lo contrario, ya que COB adsorbió mayor cantidad de hierro que CSB. No obstante ya se ha mencionado que el alcance de la técnica es limitado, sugiriendo que el hierro puede encontrarse más adentro del carbón donde no pudo ser analizado.

Tabla 20. Análisis elemental por EDS de las muestras COB y CSB lavadas y sin lavar

% en peso	Fe	O	Na	Cl	Al
	COB		**sin lavar**		
Réplicas	5	5	5	5	nd
Promedio	6.194±2.15	21.164±2.43	0.496±0.24	0.83±0.33	
	COB		**lavado**		
Réplicas	5	5	nd	nd	5
Promedio	7.272±2.72	19.822±1.81			0.16±0.14
	CSB		**sin lavar**		
Réplicas	5	5	5	5	5
Promedio	11.456±1.58	18.198±3.35	0.856±0.30	2.582±0.40	0.2±0.18
	CSB		**Lavado**		
Réplicas	5	5	nd	5	5
Promedio	13.038±2.49	17.042±4.02		0.79±0.09	0.73±0.45

nd No detectado

La tabla 21 muestra el análisis por EDS para el carbón activado sin oxidar impregnado con hierro sin control de pH (CSS) e impregnado con hierro en medio regulado por hidróxido de sodio (CSN). Las partículas de CSS que se observaron fueron aquellas impregnadas con hierro sin lavar y después de someterlas en agitación con la solución de arsénico. La muestra CSN, en cambio, se observó sin lavar y lavada antes de someterse a la solución con arsénico.

Al igual que en la tabla anterior se puede observar que el procedimiento de lavado remueve el sodio de las muestras mientras que el cloro se remueve solo en el carbón oxidado y en el carbón sin oxidar disminuye sin removerlo por completo. Sin embargo, a diferencia de los otros carbones, el lavado remueve cierta cantidad de hierro, lo que indica que estas muestras están reteniendo al hierro por precipitación. Esto también está apoyado por las imágenes en SEM de estos carbones observando partículas blancas sobre el carbón (Figura 22).

Tabla 21. Análisis elemental por EDS para las muestras CSS y CSN

% en peso	Fe	O	Na	Cl	Al	Si
	CSS	después de	agitación	con soln	de As	
Réplicas	5	5	nd	5	5	5
Promedio	2.11±1.17	8.01±0.85		0.93±0.31	0.07±0.06	0.39±0.35
	CSS	**sin lavar**				
Réplicas	5	5	5	5	4	5

Promedio	5.80±1.26	7.60±0.84	0.57±0.34	2.83±1.01	0.15±0.08	0.17±0.09
% en peso	**Fe**	**O**	**Na**	**Cl**	**Al**	**Si**
	CSN	**sin lavar**				
Réplicas	5	5	5	5	5	5
Promedio	12.99±4.85	19.65±4.99	0.71±0.72	3.09±1.48	0.24±0.17	0.21±0.12
	CSN	**lavado**				
Réplicas	5	5	nd	5	nd	nd
Promedio	9.19±3.73	11.84±1.88		1.33±0.42		

nd No detectado

La disminución en la cantidad de oxígeno en CSN después de lavarse sugiere que el hierro pudo encontrarse precipitado en forma de óxido y en parte se diluyó en la solución de lavado.

La figura 22 muestra los carbones sin oxidar (CSS y CSN) impregnados con hierro. Se observan unas partículas blancas que no se observaron en los demás carbones, estas partículas se analizaron por EDS confirmando que se trata de partículas de hierro. Este resultado puede esperarse ya que el carbón sin oxidar posee una mínima cantidad de grupos superficiales que atraigan a los iones del hierro y lo retengan en el interior del carbón. Esto se respalda con el hecho de encontrar en la solución de lavado de estos carbones mayor cantidad de hierro a comparación con los carbones oxidados y el carbón sin oxidar impregnado con hierro en medio regulado con solución amortiguadora (CSB).

En el carbón CSS sin lavar se observan partículas finas mientras que en CSN sin lavar se observan conglomerados. Esta diferencia puede deberse a que en el carbón sin oxidar impregnado en medio regulado por hidróxido de sodio (CSN), el hierro coprecipita en el carbón por acción del NaOH formando estos conglomerados.

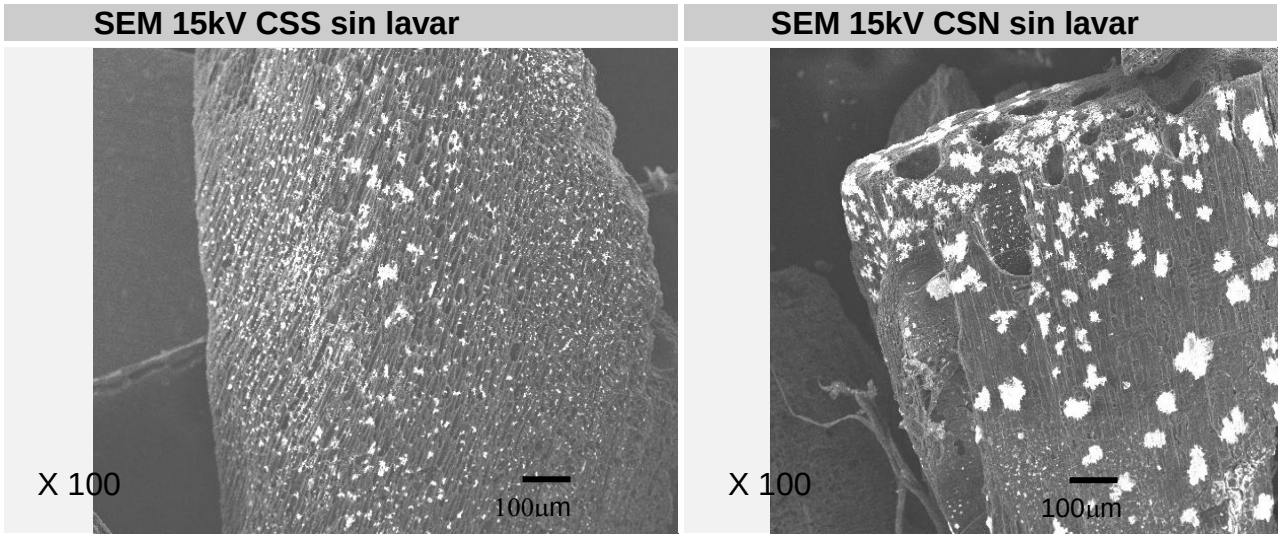


Figura 22. Imágenes en SEM de las muestras CSS yCSN

5.5 Remoción de Arsénico

5.5.1 Comparación entre los carbones impregnados con hierro en diferentes condiciones

En la figura 23 se puede apreciar que los carbones impregnados con hierro remueven mejor el arsénico (50% o más) en comparación con los que no tienen al hierro en su superficie. Incluso puede comprobarse que la oxidación del carbón activado introduce grupos superficiales ácidos que captan cationes y no aniones como se encuentra el arsenato, de ahí la baja remoción del carbón oxidado (CO6).

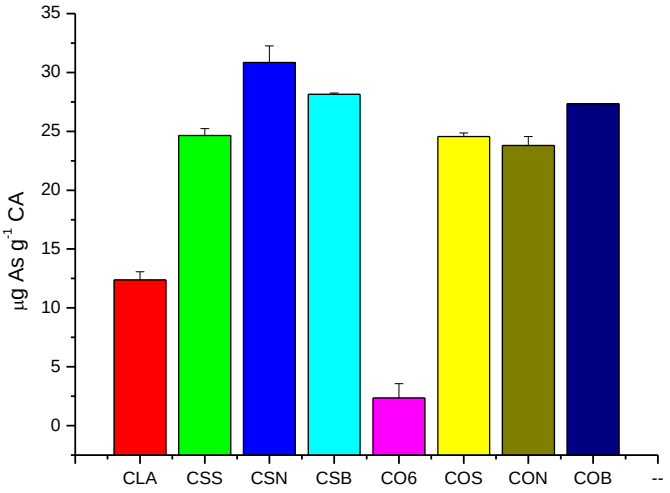


Figura 23. Remoción de arsénico con carga de carbón activado (CA) impregnado con hierro de 3g L^{-1}.

Gu et al, 2005 consiguen una remoción de más del 95% de arsénico a una concentración inicial de arsénico de 106 µg L^{-1} y pH de 4.7 con una carga de 3g L^{-1}. Incluso esta misma remoción la consigue con 10.42 mg L^{-1} de As (V) con una concentración incial de Fe (III) en el carbón entre 22 y 65mg g^{-1} de Fe (III). El carbón utilizado no fue oxidado por los autores sin embargo, estos reportan valores bajos de pH de agua de extracción del carbón (Entre 3.8 y 4.9), lo cual sugiere que se tratan de carbones ácidos.

Entre los carbones impregnados con hierro no se observa un cambio notorio de remoción de arsénico, por tanto se realizó un análisis de varianza (anexo 5.1) comprobando este hecho con un nivel de significancia del 0.05. Por tanto no hay diferencia significativa entre carbones oxidados para la adsorción de hierro pero si la hay con respecto a aquellos no oxidados. Este hecho puede deberse a la gran carga de carbón utilizada. Para estudiar este efecto se realizaron experimentos a dos cargas distintas de carbón. Los resultados se muestran en la figura 24.

Aparte de medir arsénico en las soluciones de As después de tenerlas en contacto con

el carbón, también se midió hierro para monitorear una posible desorción del hierro y consiguiente precipitación del arsénico. En este estudio se encontró que CSS y CSN desorben la mayor cantidad de hierro. El carbón sin oxidar impregnado con hierro sin control de pH (CSS) es el que desorbe alrededor de un 16% del hierro impregnado mientras que CSN (CA sin oxidar impregnado con hierro en medio controlado por NaOH) desorbe un 1% de hierro que retuvo durante la impregnación. Los otros carbones desorben menos del 0.1% de hierro. Por esta cuestión, los carbones impregnados con hierro CSS y CSN no se usaron para estudios posteriores de remoción de arsénico.

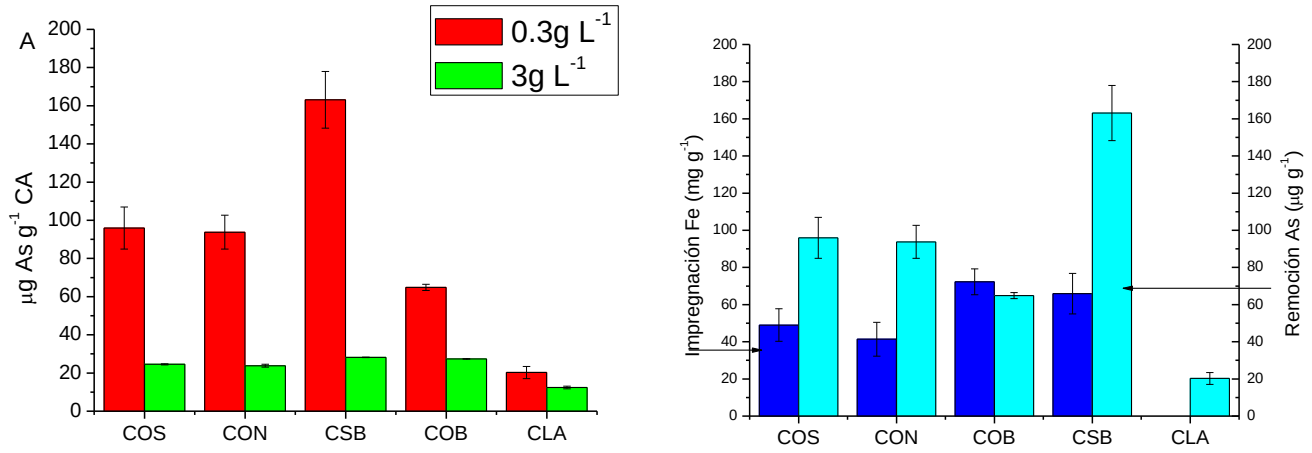


Figura 24. A) Remoción de arsénico a diferentes cargas de carbón de CA con diferentes condiciones de impregnación de hierro. B) Remoción de arsénico entre los carbones activados sin impregnar e impregnados con hierro usando 0.3g L^{-1} contra la cantidad de hierro impregnado.

En la figura 24 se muestra que al cambiar la carga de carbón se observa mejor la diferencia entre carbones. CSB es el que mayor cantidad de arsénico remueve y aunque COB era otro de los carbones con mayor contenido de hierro por carbón, no tiene la misma remoción de arsénico. Realizando un análisis de varianza entre estos carbones se obtuvo una diferencia significativa con un intervalo de confianza del 5%(anexo 5.2).

5.5.2 Isotermas

Los carbones se volvieron a impregnar con hierro, CSB y COB, para remover arsénico con el fin de obtener las isotermas de adsorción por estos carbones y observar su comportamiento.

Estas isotermas se ajustaron a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich (Anexo 2) y los principales parámetros se muestran en la tabla 22. La isoterma de adsorción para COB se ajusta mejor a la isoterma de Freundlich; sin embargo, la isoterma de adsorción de CSB no se ajusta adecuadamente a ninguna de estas ecuaciones.

Tabla 22. Parámetros de las ecuaciones de los isotermas de adsorción ajustadas a Langmuir y Freundlich

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	Q_0	b	R^2	1/n	K_f	R^2
COB	232.56	0.05	0.96	0.56	16.07	0.98
CSB	357.14	0.04	0.23	0.71	26.79	0.61

Mohan et al., 2007 usaron un carbón activado comercial así como un carbón de corteza de encino para remover As (III) observando que las isotermas de adsorción se ajustaban mejor a la ecuación de Freundlich. Aun así se buscó otra ecuación donde se ajustara mejor al comportamiento de la curva dada por CSB y que también pudiera ajustar a COB.

Se probó, así también, una ecuación modificada de Langmuir presentada por Sohn y Kim, 2005 la cual utiliza un factor dependiente de la concentración, x, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Kq_{\max}}\left(\frac{1}{Ce}\right)^{x} + \frac{1}{q_{\max}} \qquad \text{Ecuación 5}$$

Donde *q* es la carga de arsénico adsorbido por cantidad de carbón (mg g^{-1}) o de otra manera la cantidad de sitios ocupados por el arsénico en el adsorbente; q_{max} corresponde a la concentración máxima de remoción de adsorbato, *K* es la constante de Langmuir referente a la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente y *Ce* es la concentración de As remanente en solución en equilibrio (mg L^{-1}). El factor x se relaciona con la heterogeneidad de la superficie del adsorbente mostrando que este factor oscila entre -0.15 y 1.8 para varios adsorbentes y adsorbatos.

Esta ecuación se probó para las isotermas de CSB y COB,,obteniendo la mejor regresión para COB de 0.99 con x=0.5, sin embargo CSB obtiene la mejor regresión de 0.31 con x=0.05, lo cual no fue satisfactorio.

En búsqueda de otra ecuación que mejor ajustara a ambas isotermas y sobre todo mejorara el ajuste de CSB se encontró la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_{\max}(Ce)}{B + Ce} + C(Ce) \qquad \text{Ecuación 6}$$

Donde q_{max} corresponde a la concentración máxima de remoción de adsorbato (μg g^{-1}), *B* es un coeficiente relacionado con la afinidad del sorbente y el sorbato (μg L^{-1}) y *C* tiene unidades en g L^{-1}, lo cual supondría unidades referentes a la cantidad de adsorbente en solución. Esta ecuación difiere con la ecuación de Langmuir como puede observarse en el segundo término (Cx). En biosorción este término se refiere a los enlaces no específicos, es decir aquellos sitios de enlace que tienen afinidad con el sorbato pero de manera distinta a los demás sitios (Invitrogen co., 2006). En términos generales no todas las isotermas obedecen al isoterma de Langmuir , en gran parte por que asume que todos los sitios de

adsorción en la superficie del carbón son energéticamente iguales (Clark, 1996), lo que en la práctica no sucede en parte por la heterogeneidad de adsorbentes como el carbón activado y la tendencia de los solutos (en soluciones) a ser adsorbidos en sitios mas activos (Sohn y Kim, 2005). Por tanto una corrección en la ecuación soporta el hecho de la diferencia energética en los distintos sitios de enlace.

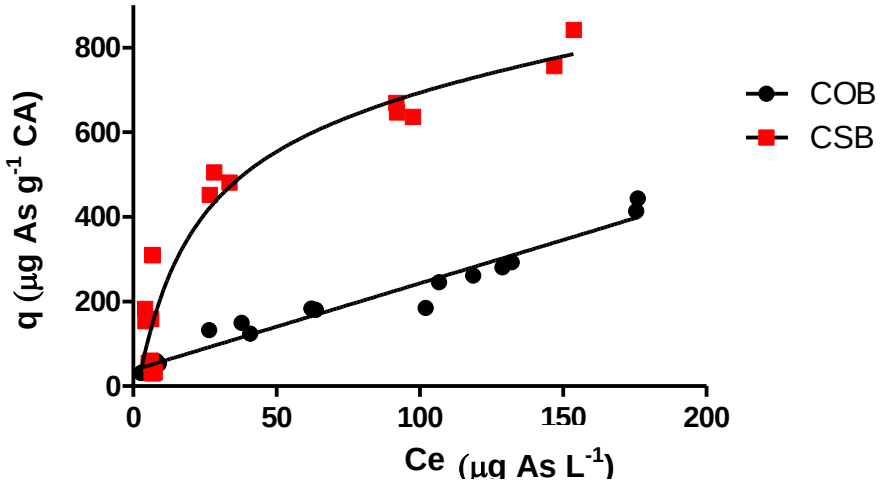


Figura 25. Isotermas de adsorción de arsénico de los carbones activos impregnados con hierro en medio regulado por una solución amortiguadora de ácido acético/acetato 2.7/1.5M. pH 3-4. 30ºC. Símbolos: datos; líneas: ajuste.

La figura 25 muestra los datos con el ajuste respectivo usando la ecuación 6. Es evidente la diferencia en las isotermas de adsorción entre los carbones activados. CSB obtuvo una mayor remoción de arsénico, como puede observarse en el valor de la carga máxima en la tabla 23. La diferencia en remoción de arsénico puede deberse al porcentaje de hierro en peso de carbón. Una mayor cantidad de hierro en el carbón obstruye los poros disminuyendo el área superficial y por tanto el área disponible para la adsorción de arsénico. Gu et al., 2005 observaron que arriba de cierto porcentaje de hierro (6%) en el carbón, éste removía menor cantidad de arsénico en agua.

Tabla 23. Parámetros obtenidos del mejor ajuste de las isotermas de adsorción para las muestras COB y CSB

Muestra	q_{max} (µg g^{-1})	B(µg L^{-1})	C (L g^{-1}))	R^2
COB	366.10	33.34	2.61	0.96
CSB	783.70	18.74	0.99	0.90

En la figura 26 se puede observar que CSB remueve mayor cantidad de arsénico con menor cantidad de carbón. A manera de comparación, para remover más de un 95% del arsénico se requiere 3 veces más cantidad de COB de la utilizada por CSB.

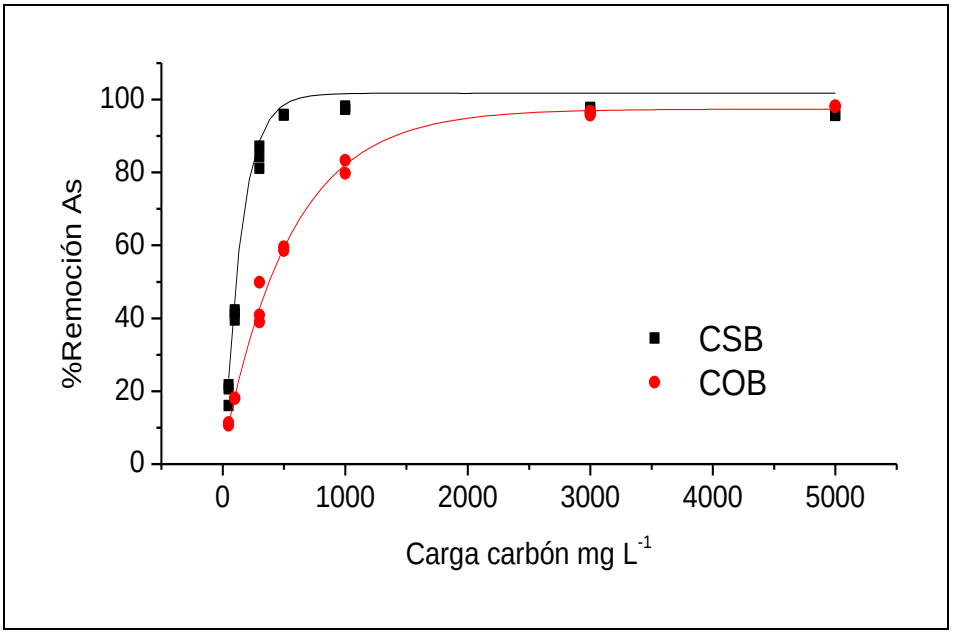


Figura 26. Remoción de arsénico por carga de carbón activado impregnado con hierro.

Las referencias presentadas en la tabla 24, son las encontradas para remover As (V) con una concentración inicial baja, se puede observar que las primeras dos referencias obtienen una gran remoción a pesar de la baja dosis de carbón. Mondal et al, 2007 por otro lado muestra una remoción menor, con una dosis de carbón alta.y a un pH neutro. Cabe destacar que el pH influye en la remoción de arsénico (Manju et al., 1998; Lorenzen et al., 1995). Los resultados obtenidos por los carbones impregnados con hierro en medio controlado con solución amortiguadora son mayores a los presentados por Mondal y colaboradores sin embargo en el presente artículo se manejo un pH entre 3 y 4. Aun así algunos autores (Gu et al., 2005, Mondal et al., 2007) no observan un cambio notable en la remoción de arsénico en un rango de pH del 2 a 9.

Tabla 24. Referencias de remoción de As con carbón activado

	Adsorbente				
Referencia	**Material**	**Características**	**Conc inicial As (μg L^{-1})**	**Condiciones**	**Remoción As (V) (mg g^{-1})**
Daus et al., 2004	Carbón activado	Impregnado con Zr-	500	-	2.8
Chuang et al., 2005	Carbón activado	Alto contenido de calcio	100	pH 5, 25ºC	3.09
Mondal et al., 2007	Carbón activado	Impregnado con Fe	200	pH 7.1, 30ºC	0.024
Este estudio	Carbón activado	Impregnado con Fe	200	pH 4, 27ºC	0.783

Mondal et al., 2007 remueven un 95% de arsénico total usando una carga de carbón de 8 g L^{-1} mientras que el presente estudio remueve el mismo porcentaje con una carga de 0.5 g

L^{-1} (16 veces menor) en condiciones similares de pH, concentración inicial de arsénico y temperatura.

5.5.3 Caracterización

5.5.3.1 SEM/EDS

Los carbones activados impregnados con hierro en medio regulado con solución amortiguadora, CSB y COB se les realizó una análisis elemental por EDS a través del microscopio electrónico de barrido con el fin de poder observar la retención de As (tabla 24). El carbón que no se oxidó mostró un contenido mayor de arsénico aunque la diferencia es pequeña no se puede afirmar, con esta técnica, cual carbón removió mayor cantidad de arsénico.

Tabla 25. Análisis elemental por EDS de carbón activado impregnado con hierro en medio controlado por solución amortiguadora después de remover arsénico

Wt%	Fe	Cl	As
	COB		
Promedio	5.13±1.41	0.13±0.02	0.16±0.08
	CSB		
Promedio	6.12±2.00	0.23±0.07	0.25±0.12

CONCLUSIONES

La hipótesis planteada se rechaza parcialmente ya que la oxidación, en efecto, mejoró la impregnación de hierro en el carbón, pero el carbón activado oxidado con mayor contenido de hierro (6.0% en peso de Fe) no fue el carbón que mejor removió el arsenato en agua. Aún así la modificación con hierro mejora notablemente la remoción de arsénico en comparación del carbón sin modificar.

La activación con vapor de agua le confirió al carbón activado a partir de madera de encino un área superficial comparada a la de carbones reportados a partir de otros materiales lignocelulósicos.

La oxidación le confiere al carbón activado grupos superficiales desde las primeras dos horas de tiempo de contacto con el ácido.

La oxidación del carbón activado mejora la retención del hierro en superficie; sin embargo se observa que al controlar el medio de la solución ferrosa con un amortiguador de acetato, esto aumenta la impregnación de Fe, aún cuando el carbón no se encuentre oxidado (6.0% y 4.3% en peso de Fe para carbón oxidado y sin oxidar, respectivamente).

El amortiguador de acetato introduce especies de hierro a la solución, aumentando la cantidad de hierro que puede adsorberse en el carbón y encontrarse disponible para atraer posteriormente al arsenato.

La adsorción de arsénico en carbón sin oxidar e impregnado con complejo acetato-hierro, no sigue la isoterma de Langmuir, siendo la heterogeneidad de sitios activos y su interdependencia las causas probables de este fenómeno. Es por ello que una modificación en la ecuación de Langmuir donde se introduzca un término, el cual tome en cuenta esta heterogeneidad en los sitios activos proveyó un mejor ajuste.

El carbón activado no oxidado e impregnado con hierro en medio controlado por un amortiguador de acetato obtuvo la mayor remoción de As (masa) por masa de carbón, 0.78 mg g^{-1}. Este carbón removió el 95% de arsenato en solución a partir de una solución inicial de 200 μg L^{-1} y con una carga de carbón de 0.5 g L^{-1}. Esto sugiere la formación de un complejo acetato-hierro, donde el hierro está disponible para atraer el arsénico en solución.

Recomendaciones

Para futura investigación se sugiere realizar experimentación en lo siguiente:

Estudiar la cinética y el equilibrio de adsorción de hierro en el carbón activado oxidado y sin oxidar, y establecer correlaciones entre la cantidad impregnada de hierro con cambios en los volúmenes de poros, así como su influencia en la remoción de arsénico.

Determinar los complejos acetato-hierro que se forman en el intervalo de pH de impregnación con solución amortiguadora de ácido acético-acetato de sodio.

Proponer mecanismos de anclaje de los complejos acetato-hierro en la superficie de los carbones oxidados y sin oxidar.

Observar la influencia del pH en la remoción de arsénico para los materiales impregnados con hierro mediante solución amortiguadora, tanto oxidados como sin oxidar ya que la remoción de arsenato en el carbón activado es dependiente del pH en la solución.

Evaluar la remoción del arsenito, ya que es la especie más tóxica y más común en agua subterránea. Usar el carbón oxidado y sin oxidar en medio regulado por una solución amortiguadora.

Estudiar el efecto de la presencia de cloruros en superficie de carbones sin oxidar sobre el anclaje de los complejos acetato-hierro.

Estudiar la regeneración del carbón activado mediante el procedimiento de lixiviación para determinar constituyentes tóxicos para remover el arsénico adsorbido.

Realizar la experimentación en columna con flujo en régimen estacionario.

BIBLIOGRAFIA

•Abe, I., Iwasaki, S., Tokimoto, T. 2004. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. Colloid & Interface Science 278:35-39.

•Ahmad, A.L., Loh, M.M., Aziz, J.A. 2007. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption. Dyes and Pigments 75:263-272.

•Ahmedna, M., Marshall, W.E., Rao, R.M. 2000. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization; Bioresource Technology 71:103-112.

•Amaya, A., Medero, N., Tancredi, N., Silva, H., Deiana, C. 2007. Activated carbon briquettes from biomass materials. Bioresource Technology 98:1635–1641.

•Amirbahman, A., Kent, D.B., Curtis, G.P., Davis; J.A. 2006. Kinetics of sorption and abiotic oxidation of arsenic(III) by aquifer materials. Geochimica 70:533-547.

•Anoop Krishnan, K., Anirudhan, T.S. 2003. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. Water SA 29(2):147-156.

•Arreguín, F. Subdirección General Técnica. CONAGUA. Comunicado del Congreso Internacional: Arsénico natural en aguas subterráneas de América Latina. Ciudad de México, Junio 2006.

•Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. 1998. A review of potencially low-cost sorbents for heavy metals; Water Research 33(11):2469-2479.

•bin Jusoh, A., Cheng, W H., Low, W.M., Nora´aini, A., Megat Mohd Noo, M.J. 2005. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. Desalination 182:347-353.

•Boehm, H.P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon 32(5):759-769.

•Boehm, H.P. 2002. Surface oxides on carbon and their critical analysis: a critical assessment. Carbon 40:145-149.

•Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Joly, J.P., Berjoan, R. 2005. Pore structure modification of pitch-based activated carbon by NaOCl and air oxidation/pyrolisis cycles; Microporous and Mesoporus Materials 80:183-193.

•Chang, C.F., Chang C.Y., Tsai, W.T. 2000. Effects of Burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO2 and steam. Journal of Colloid and Interface Science 232:45-49.

•Chen, P.J., Wu, S., Chong, K.H. 2003. Surface Modification of a Granular Activated Carbon by Citric Acid for enhancement of Copper adsorption. Carbon 41:1979-1986.

•Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R.J. 2005. Surface Modification And Characterisation Of A Coal-Based Activated Carbon. Carbon 43:3132-3143.

•Chuang, C.L., Fan, M., Xu, M., Brown, R.C., Sung, S. 2005. Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls. Chemosphere 61:478-483.

•Clark, M.M. 1996. Transport modeling for environmental engineers and scientists. John Wiley & Sons; New Cork; pp 76,119-125.

•Coates, J. 2000. Encyclopedia of Analytical Chemistry, Interpretation of Infrared Spectra: a practical approach; John Wiley & Sons; Chichester; pp-10815-10837.

•Comisión Nacional del Agua. 1996. Estudio Hidrológico, Hidrogeoquímico y de la Incidencia de Arsénico, Flúor y Hierro en las Zonas Acuíferas de Delicias-Meoqui y Jiménez-Camargo, Chih. Gerencia de Aguas Subterráneas.

•Comisión Nacional del Agua. 1999. Identificación de zonas de riesgo en agua subterránea por presencia de arsénico y fluoruros. Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua.

•Dastgheib, S.A., Karanfil, T., Cheng, W. 2004. Tailoring Activated Carbons For Enhanced Removal Of Natural Organic Matter From Natural Waters. Carbon. 42:547-557.

•Daus, B., Wennrich, R., Weiss, H. 2004. Sorption materials for arsenic removal from water:a comparative study. Water Research 38:2948–2954.

•de la Paz Pérez Olvera, C., Dávalos Sotelo, R., Guerrero Cuacuil, E. 2000. Aprovechamiento de la madera de encino en México. Madera y Bosques 6:3-13.

•Dubinin, M.M. 1966. Porous Structure and adsorption properties of active carbons. Chemistry and Physics of Carbon 2:pp.

•Dubinin. 1987. Adsorption properties and microporous structures of carbonaceous adsorbents. Carbon 25(5):593-598.

•Environmental Protection Agency (EPA). 2002. Arsenic treatment technologies for soil, waste and water. Solid Waste and Emergency. EPA-542-R-02-004. Septiembre. Disponible en línea en http://www.epa.gov/tio/pubitech.htm

•Environmental Protection Agency. 2000. Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water. Office of Water (4606) EPA 815-R-00-028. Disponible en línea www.epa.gov/safewater. Revisado 9/07/06.

•Fan, M., Marshall, W., Daugaard, D., Brown, R.C. 2004. Steam activation of chars produced from oat hulls an corn stover. Bioresource Technology 93:103-107.

•Flores-Tavizon, E; Alarcon-Herrera, MT*; Gonzalez-Elizondo, S; Olguin, EJ. 2003. Arsenic Tolerating Plants from Mine Sites and Hot Springs in the Semi-Arid Region of Chihuahua, Mexico. Acta Biotechnologica [Acta Biotechnol.]. Vol. 23, no. 2-3, pp. 113-119.

•Gert Strand, Activated Carbon for purification of alcohol, Malmoe, Sweeden 2001.

•Ghimire, K.N., Inoue, K., Yamaguchi, H., Makino, K., Miyajima, T. 2003. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. Water Research 37:4945-4953.

•Gilles, G.C. 2000. Advancing arsenic adsorption. Specialty media can be used for POU/POE systems. Water Technology. Disponible en línea en: www.waternet.com. Revisado 11/07/06.

•Graham N., Chen X.G., Jayaseelan S. 2001. The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal. Water Science Technology 43(2):245-252.

•Gu, Z., Fang, J., Deng, B. 2005. Preparation and evaluation of GAC-based iron containing adsorbents for arsenic removal. Environmental Science Technology 39:3833-3843.

•Gupta Vinod K., Srivastava Suresh K., Mohan Dinesh. 1997. Equilibrium uptake, sortion dynamics, process optimization, and column operations for the renoval and recovery of Malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag. Industrial Engineering Chemistry 36:2207-2218.

•Honorato Salazar, J.A. y Hernández Pérez, J. 1998. Determinación de componentes químicos de la madera de cinco especies de encino del estado de Puebla. Madera y Bosque 4(2):79-93.

•Huang C.P y Vane L. 1989. Enhancing As5+ removal by a Fe2+ treated activated carbon. Water Pollution Control Fed. 61:1596-1603.

•Invitrogen corporation. 2006. Technical resource guide. Flourescence polarization. Cuarta edición.Chapter 7. Theory of Binding Data Análisis. Madison USA

•Issabayeva, Kheireddine Aroua, M., Sulaiman N.M.N. 2006. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. Bioresource Technology 97:2350-2355.

•Leon y Leon D., C.A., y Radovic, L.R. 1994. Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces. Chemistry and Physics of Carbon 24:213-294.

•Leyva Ramos, R. Ovalle Turrubiartes, Sánchez Castillo. 1999. Adsorption of fluoride from aqueous solution on aluminum-impregnated carbon. Carbon 37:609-617.

•Lippens, B. C. and de Boer, J. H. 1965. Studies on Pore Systems in Acknowledgements.V. The t-method," *J. Catal.* 4:319-323.

•Lorenzen, L., van Deventer, J.S.J., Landi, W.M. 1995. Factors Affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon. Minerals Engineering 8(4):557-569.

•M. Aurora Armienta H., G. Villaseñor Cabral, y F.M. Romero. 2005. Propuesta De Estrategia Metodológica Para La Evaluación De La Peligrosidad De Jales Mineros En Mexico. XXVI Convencion Internacional de Mineria, Veracruz, Ver., OCTUBRE. Pp 341-344.

•Manju, G.N., Raji, C., Anirudhan, T. S. 1998. Evaluation of coconut husk carbon for the removal of arsenic from water. Water Resources 32(10):3062-3070.

•Martínez García A. 2004. Calidad de agua para consumo humano en México. Encuentro sobre uso y resultados de la aplicación de tecnologías económicas para la purificación de aguas en América Latina. Buenos Aires. Noviembre.

•Mejía Maravillas, E. CNA. Comunicado de Congreso Internacional: Arsénico natural en aguas subterráneas de América Latina. Ciudad de México, Junio 2006.

•Modificacion a la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

•Mohan, D. y Chander, S. 2006. Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. Journal of Colloid and Interface Science 299:76–87

•Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H. 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. Journal of Colloid and Interface Science 310:57–73.

•Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B. 2007. Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe3+ impregnated activated carbon. J. Hazard. Mater., doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.040

•Mondal, P., Majurnder, C.B., Mohanty, B. 2006. Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. Journal of Hazardous Materials 137:464-479.

•Monser, L. y Adhoum, N. 2002. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. Separation and Purification Technology 26:137-146.

•Moreno Castilla, C., Ferro-García, M.A., Joly, J.P., Baustista-Toledo, I., Carrasco-Marín, F. 1995. Activated Carbon Surface Modifications by nitric acid, hydrogen peroxide and ammonium peroxydisulfate treatments. Langmuir 11:4386-4392.

•Moreno Castilla, C., López-Ramón, M., Carrasco-Marín, F. 2000. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. Carbon 38:1995-2001.

•Mugisidi, D., Ranaldo, A., Soedarsono, J.W., Hikam, M. 2007. Modification of activated carbon using sodium acetate and its regeneration using sodium hydroxide for the adsorption of copper from aqueous solution. Carbon 45:1081–1084.

•Na, C., Cannon, F., Hagerup, B. 2002. Perchlorate removal via iron-preloaded GAC and borohydride regeneration. American Water Works Association 94(11): 90-102.

•Ngernyen, Y., Tangsathitkulchai, C., Tangsathitkulchai, M. 2006. Porous properties of activated carbon produced from Eucalyptus and Wattle wood by carbon dioxide activation. Korean J. Chem. Eng., 23(6):1046-1054.

•Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W.S. 1992. Adsorption Technology for air and water pollution control. Lewis Publishers; Michigan, E.U.A. pp 21-41.

•Nriagu, J. O. 1994. Arsenic in the Environment: Part I: Cycling and Characterization; John Wiley & Sons. Nueva York E.U.A. pp 102-104.

•Nriagu, J. O. 1994. Arsenic in the Environment: Part II: Human Health and Ecosystems effects; John Wiley & Sons. Nueva York E.U.A. 320p.

•Oh, W.C. y Lim, C.S. 2005. Comparison of metal loading effect for the activated carbons pre-treated with various acids. Ceramic Processing Research 6(1):73-80.

•Onganer, Y. y Temur Çigdem. 1998. Adsorption Dynamics of Fe(III) from aqueous solutions onto Activated Carbon. Colloid & Interface Science 205:241-244.

•Oremland, R.S. y Stolz J.F. 2003. Metals: Impacts on Health and the Environment. The Ecology of Arsenic Science 300:939-944. Disponible en internet en www.sciencemag.org.

•Organización Mundial de la Salud. 2003. Arsenic in Drinking Water. IWA Publishing. Sombo T Yamamura(WHO), Galal Hend Gorchev and Jamie Bartram. Chapter 5:Drinking Water Guidelines and Standards. 18p.

•Organización Mundial de la Salud. 2003. Arsenic in Drinking Water. IWA Publishing Johnston, R., Heijnen, H., Wurzel, P. Chapter 6: Safe Water Technology. 98p.

•Pakula, M., Biniak, S., Świątkowski A. 1998. Chemical and Electrochemical studies of interactions between Iron(Iii) ions on an Activated Carbon surface. Langmuir 14:3082-3089.

•Patrick John W. 1995. Porosity in Carbons: characterization and applications, Halsted Press, Gran Bretaña, 331pp

•Petrov, N., T. Budinova, M., Razvigorova, V. Minkova, R. Zanzi, and E. Björnbom. 1999. Preparation of activated carbons from cherry stones, apricot stones and grape seeds for removal of metal ions from water, Proceedings of the 2nd Olle Lindström Symposium on Renewable Energy – Bioenergy, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 9-11 June, 46-50.

•Planer-Friedrich Britta. 2000. Hydrogeological and hydrochemical investigations in the Rioverde basin, Mexico. Freiberg On-line. Geoscience 3. 246p.

•Prakash Kumar B.G., K. Shivakamy, Lima Rose Miranda, M. Velan. 2006. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. Journal of Hazardous Materials B136: 922–929.

•Pretsch, E., Clerc, T., Seibl, J. y Simon, W. 1980. Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos; Editorial Alhambra; Madrid 1980; pp 178-229.

•Rajakovic, L.V. 1992. The sorption of arsenic onto activated carbon impregnated with metallic silver and copper, *Sep. Sci. Technol.* 27(11):1423-1433.

•Reed, B.E., Vaughan, R., Jiang, L. 2000. As(III), As(V), Hg and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. Environmental Engineering 126(9):869-873.

•Ribeiro Vieira, R., Rios, A., Alvez, D.E., Dalmázio, I., Vargas Bento, S.F., Donnici, C.L., Monteiro Lago, R. 2003. Tailoring Activated Carbon by Surface Chemical Modification with O, S and N containing Molecules. Materials Research 6(2):129-135.

•Rivera Huerta, M.L. y Piña Soberanis, M. 2002. Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente; AIDIS. Memorias. México, D.F., FEMISCA. p.1-11.

•Robau Sánchez A., Aguilar Elguézabal A., de la Torre Saenz, L. 2001. CO_2 activation of char from *Quercus Agrifolia* wood waste. Carbon 39: 1367-1377.

•Rodríguez Pineda J. A., Goodell P., Reyes I, Ren M., Muñoz C., Hernández O., Cruz R. 2006. Ciencia y tecnología aplicada en el descubrimiento del origen de la contaminación de agua subterránea con arsénico en Aldama, Chih., Méx. Agua para la alimentación y el medio ambiente. Memorias. Taller Nacional Preparatorio al IV Foro Mundial del Agua.

•Salome, I. & Bandosz, T.J. 1998._Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. Colloid & Interface Science 210:367-374.

•Salome, I. & Bandosz, T.J. 2001. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm and Potentiometric titrations. Colloid & Interface Science 240:252-258.

•Semarnat. Anuario estadístico de la producción forestal 1997-2003

•Sharmin, N., 2003. Arsenic Removal Processes on Trial in Bangladesh. Disponible en línea: http://www/edu/env/Arsenic/Nahid.pdf Bangladesh University of Engineering and Technology, Dhaka, Bangladesh.

•Silverstein, R.M., Clayton Bassler, G., Morrill, T.C. 1985. Spectrometric Identification of Organic compounds. John Wiley & Sons, 5ta edición; Canada; pp 91-124.

•Simeonova, V. P., Rivera Huerta, M.L., Piña Soberanis, M., Avilés Flores M., Pérez Castrejón, S. 1998. Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano. Ingenieria Sanitaria y Ambiental 10(34):18-24.

•Sohn, S. y Kim, D. 2005. Short Communication. Modification of Langmuir isotherm in solution systems-definition and utilization of concentration dependent factor. Chemosphere 58:115-123.

•Soto-Garrido, G., Aguilar, C., García, R., Arriagada, R. 2003. A peach stone activated carbon chemically modified to adsorb aqueous ammonia. J. Chil. Chem. Soc. 48(3).

•South, P.K. y Miller, D.D. 1998. Iron binding by tannic acid; effects of selected ligands. Food Chemistry 63(2):167-172.

•Strelko, V. y Malik, D. 2002. Characterization and Metal sorptive properties of oxidized active carbon. Colloid & Interface Science 250:213-220.

•Subcomitte on Arsenic in Drinking Water, Comittee on Toxicology, Borrad in Environmental Studies and Toxicology, Commission on Life Sciences & Nacional Research Council. 1999. Arsenic in Drinking Water. Nacional Academy Press. Washington D.C. pag 35, 130-133,165, 166, 185,213, 243.

•Thomas, W.J. y Crittenden B. 1998. Adsorption Technology and Design. Ed. Butterworth-Heinemann. Londres Inglaterra. Pp 3-5,11,28, 31-37.

•Toles, C.A., Marshall, W.E. y Johns, M.M. 1997. Granular Activated Carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. Carbon 35 (9):1407-1414.

•Üçer, A., Uyanik, A.,Çay S., Özkan, Y. 2005. Immobilisation of Tannic Acid onto Activated Carbon to improve Fe(III) adsorption. Separation & Purification Technology 44:11-17.

•Vaughan Jr., R.L., Reed, B.E. 2005. Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated carbon using the surface complexation approach. Water Research 39:1005-1014.

•Wu**,** F.C., Tseng, R.L., Hu, C.C. 2005. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. Microporous and Mesoporous Materials 95–106.

•Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., Brown, R.C. 2004. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO_2 activation. Chemical Engineering Journal 105:53-59.

ANEXOS

1.- Proceso de adsorción

El proceso de adsorción tiene lugar en tres etapas:

1. Macrotransporte o difusión externa. Se refiere al movimiento por advección (transporte horizontal) y difusión de las moléculas de adsorbato a través del líquido hasta la superficie externa del adsorbente. La velocidad de transferencia puede expresarse por:

$$N_A = \frac{k_f a_p \in}{\rho_b}(C - C_s) \qquad \text{Ecuación 7}$$

Donde k_f es el coeficiente de transferencia de masa de la película externa, a_p es el área superficial externa, $\in$ es el espacio libre entre las partículas, ρ_b es la densidad de bulto de partícula, *C* es la concentración del soluto o adsorbato en el interior de la solución y *Cs* es la concentración en la superficie.

2. Microtransporte o difusión interna. Hace referencia a la difusión del adsorbato a través del sistema de macroporos del adsorbente hasta alcanzar las zonas de adsorción que se encuentran en los microporos. La velocidad de adsorción es controlada por el transporte a través de la red de poros.

$$N_A = D\frac{\partial C_p}{\partial r} \qquad \text{Ecuación 8}$$

Donde *D* es la difusividad intraparticular, *r* es el radio de poro y *Cp* es la concentración en el espacio del poro.

Para un sistema líquido-sólido, la difusividad se puede expresar como:

$$D_m = 7.4x10^{-8} \frac{(\phi M_b)^{1/2} T}{\mu V_a^{0.6}}$$ Ecuación 9

Donde ϕ es el factor de asociación del solvente (2.6 para el agua), M_b es el peso molecular del solvente, V_a es el volumen molar del soluto a la temperatura T de ebullición.

3.Sorción. Ocurre en los micro y mesoporos. Las superficies del adsorbente son generalmente física o químicamente heterogéneas por tanto las energías de enlace varían de un sitio a otro. La adsorción puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción). En la adsorción física la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es reversible, por medio de fuerzas de Van der Waals y no involucra la transferencia o compartimiento de electrones. Por otro lado en la adsorción química las moléculas se adhieren al adsorbente en sitios específicos por medio de enlaces químicos de coordinación; a comparación de la fisisorción donde el adsorbato puede cubrir la superficie entera del adsorbente. En general se puede decir que el calor desprendido por la adsorción física es menor al producido por la quimisorción.

El equilibrio se alcanza cuando se igualan las tasas de sorción y desorción, momento en el que se agota la capacidad de adsorción del adsorbente.

La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente es función de las características y concentración del adsorbato y de la temperatura.

La interacción física entre la superficie predominantemente no polar de un adsorbente y las moléculas del adsorbato es similar a las fuerzas de atracción-repulsión de Van der Waals. Un dipolo en la molécula de adsorbato que se aproxima a la superficie del adsorbente puede causar o inducir el momento bipolar orientado en una molécula de la superficie, estos momentos producen una atracción instantánea. Otras interacciones de dispersión como las dipolo-dipolo son las dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo. Las interacciones de cuadrupolo son las que intervienen moléculas simétricas con átomos de diferentes electronegatividades y pueden interaccionar con superficies polares.

Así como existen fuerzas de atracción, las hay de repulsión. La energía potencial total de Van der Waals es la suma de la energía de atracción y de repulsión.

$$E = -\frac{C}{d^6} + \frac{B}{d^{12}}$$ Ecuación 10

Donde *C* es la constante de energía de dispersión, *B* la constante de energía de repulsión y *d* es la distancia de interacción entre las moléculas.

Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W.S. 1992. Adsorption Technology for air and water pollution control. Lewis Publishers; Michigan, E.U.A. pp 21-41.

2. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la expresión gráfica y matemática de un conjunto de datos experimentales usados para evaluar la estructura de los adsorbentes, esta muestra la variación de la adsorción y la presión parcial a temperatura constante. Con estas isotermas se pueden estimar áreas superficiales, volúmenes de poro, información sobre la química de la superficie del adsorbente, eficiencia en adsorción entre otros. El isobar, otro tipo de gráfico, muestra la relación entre la cantidad adsorbida y la temperatura a presión constante mientras que el isostere describe la relación entre temperatura y presión de adsorción a una cantidad de adsorbato fija en la superficie.

En la interacción adsorbato-adsorbente puede haber diferencias en cuanto al equilibrio termodinámico. No todos los tipos de adsorbatos tendrán la misma velocidad para pasar a través de la estructura interna del adsorbente debido a un efecto cinético incluso los poros pueden ser muy pequeños para que entren una o más moléculas de adsorbato y así también la velocidad de desorción podrá diferir entre adsorbatos.

Ecuación BET

El área superficial de materiales porosos se obtiene por el método descrito por Brunauer, Emmett y Teller (BET). Esta isoterma describe la respuesta del sólido poroso para un adsorbato particular. El área superficial puede obtenerse por la adsorción de agua, dióxido de carbono, neon, argón, nitrógeno, etc. El nitrógeno es más utilizado simplemente por su facilidad para determinar la isoterma completa.

En la adsorción física de un gas o vapor, se libera entre 10 y 40kJ/mol de calor, estos valores se encuentran muy cercanos a los valores del calor de licuefacción de gases. En cuanto al calor desprendido por un sólido poroso en contacto con un adsorbato en solución acuosa este es del mismo orden de magnitud del calor de adsorción de un vapor saturado en el adsorbente. Por tanto es válido el uso de la adsorción de gases en el carbón que permitan modelar los sitios activos en el carbón tanto para su uso con gases como en líquidos.

El método BET, aunque es utilizado ampliamente, tiene ciertas limitaciones cuando se aplica a materiales como el carbón activado. Este método asume que todos los sitios de adsorción tienen la misma energía, no hay interacción entre las moléculas adsorbidas y el calor desprendido durante la formación de la segunda y subsecuentes capas de moléculas de adsorbato es similar al calor de licuefacción.

La ecuación BET en su forma más común:

$$\frac{p}{q(p_s - p)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{(c-1)}{q_m c} \cdot \frac{p}{p_s} \qquad \text{Ecuación 11}$$

Donde p es la presión de vapor, p_s la presión de vapor saturado, $c=a_i/b_i$ número de moléculas que condensan en la superficie del adsorbente por unidad de tiempo y presión entre

la frecuencia con la que las moléculas dejan la superficie y q_m la cantidad q de adsorbato adsorbido en la monocapa.

El fenómeno de histéresis en el carbón se debe básicamente por la manera en que se forma y desintegra el menisco en el líquido dentro de un poro.

Volumen de microporos por Dubinin-Radushkevich

Dubinin, en base a las energías de adsorción encuentra experimentalmente que las curvas de adsorción de un carbón microporoso pueden linearizarse con la siguiente ecuación:

$$W = W_0 \exp(-\varepsilon / E)^2 \qquad \text{Ecuación 12}$$

Donde W es la adsorción recurrente y W_0 la adsorción limite expresada ya sea en el volumen del adsorbato líquido (de densidad estándar) en cm^3/g o como la cantidad de masa adsorbida en mmol/g. ε es la relación A/β siendo A el trabajo diferencial molar de adsorción ($A=RT(p^0/p)$) y β un coeficiente de la relación entre la energía de adsorción de los vapores de prueba y de referencia. E representa la energía de adsorción de un vapor de referencia.

WDubinin propone una diferencia en el llenado de los micro y supermicroporos ya que la energía de adsorción en los microporos es mayor que los supermicroporos. Esto debido a sus campos de fuerza de adsorción y la interacción que tienen con las moléculas adsorbidas. El modelo de llenado propuesto por Dubinin se basa en poros en forma de slits y una distribución de tamaño de poro heterogénea.

Una derivación de la ecuación 6 puede escribirse como sigue:

$$W = W_0 \exp\left[\frac{-BT}{\beta} \cdot \log^2\left(\frac{p^0}{p}\right)\right] \qquad \text{Ecuación 13}$$

Siendo W el volumen del microporo lleno de adsorbato (cm^3/g) a presión relativa (p^0/p) y temperatura T (K). W_0 es el volumen total de microporos en cm^3/g, p^0 la presión de vapor saturado, β el coeficiente de afinidad del adsorbato y B es una constante relacionada con el potencial de adsorción de los microporos. Para convertir el volumen de microporos a área superficiales requiere la densidad de la fase adsorbida para estimar el área proyectada.

Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir se desarrolló en un inicio para representar la quimisorción en un grupo de sitos de adsorción localizados. Este modelo asume la sorción en monocapa, ya sea del adsorbato sólido o líquido, el cual se comporta como gas o soluto ideal. Las moléculas son adsorbidas en un número fijo de sitios localizados, cada sitio solo puede alojar una sola molécula de adsorbato, todos los sitios tienen la misma energía y las moléculas adsorbidas no interaccionan con otras en sitios cercanos a ellas.

La isoterma de Langmuir se deriva de asumir que en la superficie del carbón existe cierta cantidad total de sitios de adsorción (*S*). Durante la adsorción cierta cantidad de sitios se encontraran ocupados, S_1, por las moléculas de adsorbato, dejando entonces una cantidad de sitios libres (S-S_1). En un sistema gas-sólido supongamos que la velocidad en que las moléculas de adsorbato dejan los sitios sería como la velocidad de evaporación (k_1S_1), la cual es proporcional al número de moléculas que ocupan la superficie. Ahora la velocidad con que las moléculas llegan a los sitios de adsorción, entonces, sería igual a la velocidad de condensación ($k_2p(S-S_1)$) y proporcional al número de sitios libres. Se puede expresar una ecuación en función de cambio del número de moléculas adsorbidas en el tiempo como:

$$\frac{dS_1}{dt} = k_2 p(S - S_1) - k_1 S_1$$ Ecuación 14

En el equilibrio el cambio en función del tiempo sería nulo por tanto la ecuación 7 puede arreglarse quedando:

$$\theta = \frac{S_1}{S} = \frac{bp}{1 + bp}$$ Ecuación 15

Siendo θ la fracción de la cobertura superficial y *b* la relación k_2/k_1.En un sistema líquido sólido la presión puede sustituirse por la concentración del soluto en el equilibrio cuando se trate de concentraciones muy diluidas. La ecuación 8 también se puede modificar dividiendo entre la masa del adsorbente (*m*) y el número de Avogadro (L_A) obteniendo la ecuación de Langmuir.

$$q_e = Q_0 \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$ Ecuación 16

Siendo q_e el número de moles o masa de adsorbato por unidad de masa de adsorbente y Q_0 el número de moles o masa de adsorbato adsorbida por unidad de masa de adsorbente cuando hay completa cobertura de superficie. Ya que Q_0 y *b* son característicos del adsorbente y el adsorbato y se encuentran en función de la temperatura, pH, fuerza iónica, entre otros; para determinar estos parámetros se reacomoda la ecuación 9 para linearizar.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_0 b}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{Q_0}$$ Ecuación 17

<u>Isoterma de Freundlich</u>

Otro tipo de isoterma de adsorción es llamada isoterma de Freundlich, esta es un modelo empírico de adsorción para un sistema sólido-líquido. Este modelo usa la siguiente ecuación:

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$ Ecuación 18

Donde K_f es una constante empírica referente a la capacidad del adsorbente de adsorber al adsorbato, entre mayor sea el valor mayor posibilidad de adsorber mayor cantidad de adsorbato. La constante *n* esta relacionada con la afinidad del adsorbato hacia la superficie, entre menor sea el valor de esta constante mayor será la afinidad. Para encontrar estas dos constantes también se recurre a linearizar la ecuación 11 quedando de la siguiente forma:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e \qquad \text{Ecuación 19}$$

Clark, M.M. 1996. Transport modeling for environmental engineers and scientists. John Wiley & Sons; New Cork; pp 76,119-125.

Dubinin M.M. 1987. Adsorption properties and microporous structures of carbonaceous adsorbents. Carbon 25(5):593-598.

Graham N., Chen X.G., Jayaseelan S. 2001. The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal. Water Science Technology 43(2):245-252.

Patrick John W. 1995. Porosity in Carbons: characterization and applications, Halsted Press, Gran Bretaña, 331pp

Thomas, W.J. y Crittenden B. 1998. Adsorption Technology and Design. Ed. Butterworth-Heinemann. Londres Inglaterra. Pp 3-5,11,28, 31-37.

3. Materiales y compuestos usados en la remoción de metales

Se han probado varios materiales y compuestos para la remoción de diversos metales en agua.

Taninos. Materiales ricos en taninos, como corteza de árboles, cáscara de coco, cacahuate entre otros, se han utilizado en la remoción de metales ya que poseen grupos polihidroxi polifenólicos los cuales se intercambian por los cationes metálicos. La lignina, obtenida del licor negro, un producto de desecho de la industria papelera, contiene también estos grupos. Esta tiene gran capacidad para remover plomo y zinc aumentando esta capacidad con la temperatura a 40ºC.

Polisacáridos. Algunos materiales como cáscara de arroz, algas marinas y algas verdes gracias a su contenido de polisacáridos han removido eficazmente metales como el cadmio, cromo y el mercurio.

Minerales de silicato. Las zeolitas son minerales de silicato naturalmente porosos que poseen capacidad de intercambio iónico ya que elementos como sodio, calcio, potasio entre otros que se encuentran entre los canales de este material pueden intercambiarse con los metales. Otros minerales de silicato como son las arcillas son también efectivas adsorbiendo metales pesados, la arcilla tiene la ventaja de ser muy porosa y dentro de las tres especies que hay, la montmorillonita es la que posee mayor área superficial y capacidad de intercambio catiónico. Se ha encontrado que un tratamiento térmico mejora su capacidad de remoción de cadmio y zinc.

Ácido cítrico. El ácido cítrico se ha utilizado para remover plomo gracias a que actúa como agente secuestrante.

La combinación de varios de estos compuestos han sido efectivos para la remoción de metales como el xantato, material que se prepara a partir de un substrato orgánico rico en grupos hidroxilos como celulosa o almidón en reacción con disulfuro de carbono y sosa cáustica. El musgo de la turba también ha sido usado en la remoción de metales ya que contiene lignina y celulosa que le confieren grupos funcionales polares, los cuales intervienen en su capacidad de intercambio iónico y formación de complejos con los metales. Materiales ricos en celulosa como el algodón se han modificado con grupos sulfhidrilos y aminas para la remoción de metales como el mercurio. Desechos de naranja en polvo se usaron por Ghimire et al, 2003 ya que estos se componen de pectinas, hemicelulosa, celulosa, limoneno entre otros. Las pectinas proveen grupos carboxílicos, sin embargo con el fin de poder retener mas hierro la celulosa se fosforiló convirtiendo los hidroxilos en grupos fosfóricos con gran afinidad a los iones férricos.

Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. 1998. A review of potencially low-cost sorbents for heavy metals; Water Research 33(11):2469-2479.

Ghimire, K.N., Inoue, K., Yamaguchi, H., Makino, K., Miyajima, T. 2003. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. Water Research 37:4945-4953.

4. Teoría de la doble capa

El modelo de la doble capa de Helmholtz y Stern describe las interacciones sólido líquido. Bajo principios eléctricos, una superficie sólida tiene carga debido a la coordinación incompleta de sus átomos en la superficie y por tanto pueden reaccionar con moléculas a su alrededor como agua y oxígeno. Aunque esto reduce la interacción total en la superficie, las cargas restantes atraen o repelen moléculas polares, incluso se puede ocurrir una ionización de la superficie o adsorción de iones. Esto da como resultado que la superficie termina teniendo un número igual de cargas opuestas con el líquido que la rodea. La fuerza de atracción o repulsión será, como lo predice la ley de Coulomb, propocional al cuadrado de la distancia entre cargas. Por tanto los iones o moléculas polares con carga opuesta a la superficie tienden a unirse en la superficie constituyendo la primera capa.

Si la superficie sólida tiene una carga neta negativa que puede atraer cationes solvatados o moléculas polares como el agua. Entonces se formará una capa de solvente alrededor de sólido también llamada primera capa o capa interna de Helmholtz. Es entonces cuando los cationes solvatados se acercan formando una segunda capa o capa externa de Helmholtz. Algunos iones no se solvatan completamente lo que les permite entrar a mayor profundidad al sólido. Estos iones son los que participan, generalmente en procesos redox.

En superficies ideales, debido a las fuerzas de atracción, la segunda capa estaría llena de suficientes iones para estar en balance con la carga de la superficie del sólido, sin embargo todos los iones y moléculas tienen cierta energía térmica que a mayor distancia de la superficie del sólidos el poder de esta fuerzas de atracción disminuyen formando una capa difusa. Después de esta capa difusa se encuentra la solución donde todas las cargas se encuentran al azar.

Leon y Leon D., C.A., y Radovic, L.R. 1994. Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces. Chemistry and Physics of Carbon 24:213-294.

5. Punto de carga cero

5.1 pHpzc para carbón activado lavado

Tabla 26 Valores de pH para la obtención del pHpzc del carbón activado lavado

1		2	
pH inicial	**pHal equilibrio**	**pHinicial**	**pH al equilibrio**
2.07	1.88	2.06	1.93
3.11	4.8	3.09	5.03
3.98	5.86	3.95	6.14
5.07	6.16	5.03	6.23
6.11	6.12	6.2	6.34
6.91	6.51	6.9	6.53
8.01	6.48	8.03	6.6
9.03	6.48	9.06	6.35
9.91	6.63	9.93	6.5
10.92	9.83	11.15	10.5
Promedio[a]	6.32±0.28		6.38±0.17

a Promedio de los valores dentro del recuadro

5.2 pH_{pzc} para carbones oxidados

Tabla 27 Valores de pH inicial y final para el carbón activado oxidado con HNO3 por 2horas

	1	2	3	
pH inicial	**pH al**	**equilibrio**		
3.05	3.05	3.04	3.04	
4.04	3.51	3.55		
5.08	3.55	3.59	3.55	
6.01	3.61	3.64	3.57	
6.92	3.65	3.62	3.61	
7.99	3.63	3.60	3.61	
8.97	3.68	3.62	3.60	
9.99	4.29	4.41		
Promedio	**3.62±0.05**	**3.61±0.03**	**3.59±0.03**	**3.61±0.01**

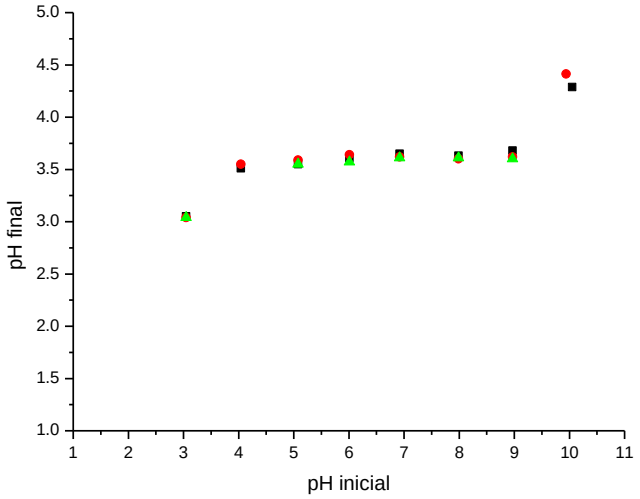


Figura 27 Obtención del pHpzc del carbón oxidado por 2 horas

Tabla 28 Valores de pH inicial y al equilibrio para el carbón activado oxidado con HNO3 por 4 horas

	1	2	3	
pH inicial	**pH al**	**equilibrio**		
3.05	2.92	2.93		
4.04	3.26	3.27	3.29	
5.08	3.33	3.33	3.33	
6.01	3.31	3.37	3.35	
6.92	3.38		3.37	
7.99	3.33	3.37	3.36	
8.97	3.35	3.38	3.35	
9.99	5.58	5.57		
Promedio	**3.34±0.03**	**3.36±0.02**	**3.35±0.03**	**3.35±0.01**

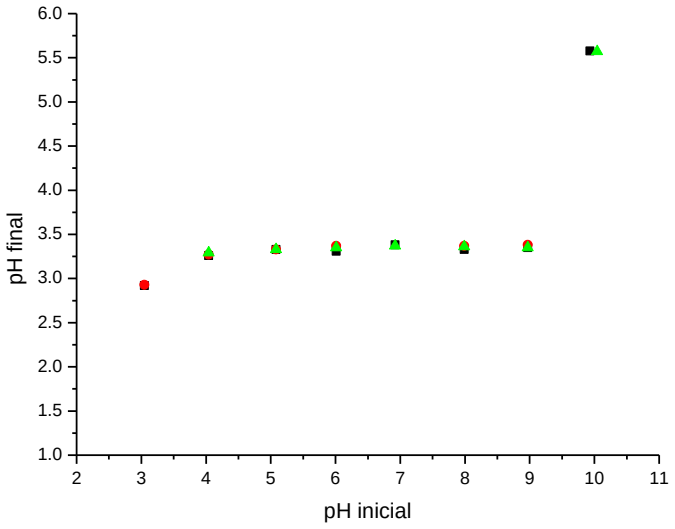


Figura 28 Obtención del pHpzc del carbón oxidado por 4 horas

Tabla 29 Valores de pH inicial y al equilibrio para el carbón activado oxidado con HNO3 por 6 horas

	1	2	3	
pH inicial	**pH al equilibrio**			
3.05	2.8	2.87	2.81	
4.04	3.05	3.07	3.08	
5.08	3.13	3.12	3.15	
6.01	3.16	3.15	3.18	
6.92	3.17	3.1	3.14	
7.99	3.12	3.13	3.15	
8.97	3.12	3.13	3.13	
9.95	5.75	5.45		
Promedio	**3.15±0.02**	**3.13±0.02**	**3.16±0.02**	**3.14±0.003**

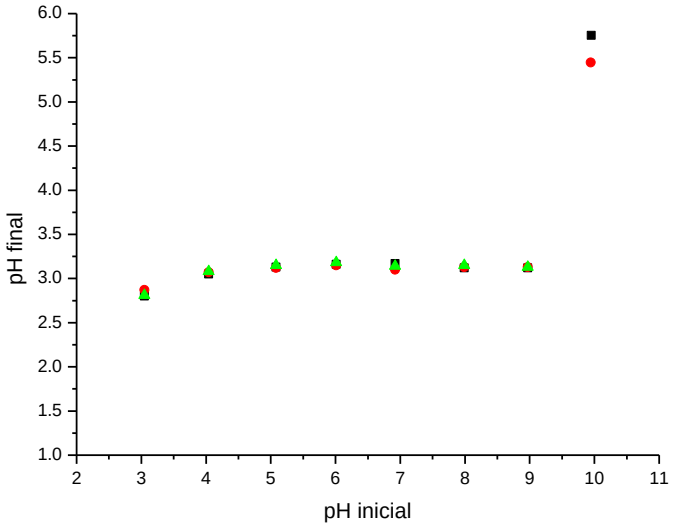


Figura 29 Obtención del pHpzc del carbón oxidado por 6 horas

5.3 ANOVA de un factor para los datos del punto de carga cero de los carbones oxidados

Tabla 30 Análisis de varianza para los datos del pHpzc de los carbones oxidados

Origen de las variaciones	***Suma de cuadrados***	***Grados de libertad***	***Promedio de los cuadrados***	***F***	***Prob.***	***Valor crítico para F***
Entre grupos	1.575	2	0.788	1189.925	1.11E-35	3.238
Dentro de los grupos	0.026	39	0.001			
Total	1.601	41				

6. Análisis de varianza para las remociones de arsénico obtenidas por los carbones impregnados

6.1 Análisis de varianza de dos factores para una muestra por grupo

Carga de carbón:3g/L.

Control de pH	Carbón oxidado	Carbón sin oxidar
ninguno	24.57	24.64
con NaOH	23.81	31.65
con Buffer	27.34	28.16

RESUMEN	*Cuenta*	*Suma*	*Promedio*	*Varianza*		
Fila 1	2	49.207	24.603	0.0027		
Fila 2	2	55.456	27.728	30.7454		
Fila 3	2	55.494	27.747	0.3333		
Columna 1	3	75.712	25.238	3.4564		
Columna 2	3	84.444	28.148	12.2790		
Origen de las variaciones	***Suma de cuadrados***	***Grados de libertad***	***Promedio de los cuadrados***	***F***	***Prob.***	***Valor crítico para F***
Filas	13.097	2	6.549	0.713	0.584	19
Columnas	12.708	1	12.708	1.383	0.361	18.513
Error	18.374	2	9.187			
Total	44.179	5				

6.2 Análisis de varianza de un factor

Carga de carbón 0.3g/L.

CSB	COB
179.9783226	93.31806316
146.3483871	88.37310638
162.8715789	87.44286316
163.39375	82.06914894
	97.95473684

RESUMEN						
Grupos	*Cuenta*	*Suma*	*Promedio*	*Varianza*		
Columna 1	4	652.592	163.148	188.541		
Columna 2	5	449.158	89.832	36.557		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	*Suma de cuadrados*	*Grados de libertad*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Prob.*	*Valor crítico para F*
Entre grupos	11945.107	1	11945.107	117.462	0.0000126	5.591
Dentro de los grupos	711.853	7	101.693			
Total	12656.961	8				