

INDICE

Editorial 1

Bone Char: Adsorbent
Manufactured from Animal
Bones Waste. Adsorption of
Fluoride from Aqueous Solution
..... 2

Equilibrio y cinética de
adsorción de compuestos
farmacéuticos sobre carbón
activado granular en solución
acuosa 6

Metal oxyhydroxides-carbon
hybrid adsorbents to remove
priority pollutants from water:
fluoride and arsenic 11

Perspectives of the
intensification of adsorption
processes using activated
carbon for the removal of
priority water pollutants 17

Fabricación de carbón activado
granular a partir de dos
residuos agrícolas 22

RESEÑA. Los materiales de
carbono capturan 2 millones de
euros 27

Editor Invitado:

Roberto Leyva Ramos
Universidad Autónoma de
San Luis Potosí, México.

Editor Jefe:

F. José Maldonado Hódar
Universidad de Granada

Editores:

Miguel Montes
INCAR. Oviedo

Patricia Álvarez
INCAR. Oviedo

Olga Guerrero
Universidad de Málaga

Jorge Bedia
Universidad Autónoma Madrid

M. Ángeles Lillo-Ródenas
Universidad de Alicante

Manuel Sánchez-Polo
Universidad de Granada

Isabel Suelves
ICB-CSIC, Zaragoza

Editorial

Agradezco al comité editorial su atenta invitación para ser editor invitado de un número especial del Boletín del Grupo Español de Carbón. En este número se presentan los trabajos de distinguidos investigadores de varias instituciones de educación superior y centros de investigación de México, y se pretende dar a conocer el trabajo que varios de mis colegas están realizando en el área del carbón activado y adsorción en fase líquida. En México, la investigación científica y aplicada sobre carbón activado ha crecido continuamente en los últimos años y su calidad se ha mejorado hasta alcanzar niveles internacionales.

En orden alfabético, los autores principales y sus instituciones son los siguientes: Dr. Adrián Bonilla Petriciolet, Instituto Tecnológico de Aguascalientes; Dr. José Rene Rangel Méndez, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica; Dr. Raúl Ocampo Pérez, Universidad Autónoma de San Luis Potosí; Dr. Rene Reyes Mazzoco, Universidad de las Américas, Puebla; y Dr. Roberto Leyva-Ramos, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Una breve semblanza de los autores principales se presenta a continuación.

Adrián Bonilla Petriciolet obtuvo su doctorado en Ing. Química en el Instituto Tecnológico de Celaya, México, y es miembro de la Academia Mexicana de Ciencias. Ha publicado varios trabajos sobre ingeniería básica de procesos de adsorción para la remoción de contaminantes del agua. En 2013, fue galardonado con el Premio Aguascalientes al Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología.

José René Rangel Méndez es egresado del doctorado en Ingeniería Química de Loughborough University, Inglaterra, fundador y Presidente de la Asociación Mexicana de Carbono (AMEXCarb) y miembro de la Academia Mexicana de Ciencias. Entre sus principales líneas de investigación destaca Síntesis y Modificación de Materiales Adsorbentes con Base en Nanotecnología

Raúl Ocampo Pérez obtuvo el grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Química en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México y realizo

una estancia posdoctoral en la Universidad de Granada, España. Ha realizado varios trabajos sobre Equilibrio y Cinética de Adsorción sobre Materiales Carbonosos y Eliminación de Fármacos en Solución Acuosa mediante Procesos de Oxidación Avanzada.

Rene Reyes Mazzoco es doctor en Ingeniería Química del Instituto Reensellar Politechnic Institute, USA. Ha participado activamente en diversos proyectos de investigación vinculados con el sector productivo y ha sido consultor de empresas tales como Minera Yanacocha SRL, Cajamarca, Perú, y BASF, Puebla, México. Una de sus líneas de investigación es desarrollo de carbones activados a partir de residuos agroindustriales.

Roberto Leyva Ramos se doctoró en Ingeniería Química en The Ohio State University, Columbus, Ohio, USA, y ha sido Secretario de la Academia Mexicana de Ciencias (2012-2014). Sus líneas de investigación se enfocan a la adsorción de compuestos orgánicos y metales pesados tóxicos en solución acuosa sobre diversos adsorbentes tales como carbón activado, arcillas, zeolitas, carbonizado de hueso, alúmina activada y aserrín de madera modificado.

Bone Char: Adsorbent Manufactured from Animal Bones Waste. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution

Carbonizado de Hueso: Adsorbente Preparado a partir de Residuos de Huesos de Animales. Adsorción de Fluoruro en Solución Acuosa

R. Leyva Ramos^{1*}, N.A. Medellín Castillo², J.V. Flores Cano³

¹ Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M. Nava 6, San Luis Potosí, SLP 78210, México. Phone: +52(444)826-2440 Fax: +52(444)826-2372 E-mail: rlr@uaslp.mx

² Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

³ Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad de Guadalajara.

* Corresponding author: rlr@uaslp.mx

Abstract

The bone char (BC) is an adsorbent material, which is manufactured from the waste of bones of animals that are carbonized at certain conditions of temperature, time and oxygen level. The properties of BC depend upon the preparation conditions and the precursor material. The BC is mainly composed of hydroxyapatite, calcium carbonate and carbon. The adsorption capacity of BC has been attributed to the hydroxyapatite content. The BC is one of the best materials for adsorbing fluoride present in drinking water and the adsorption capacity of BC towards fluoride is twice the capacity of the activated alumina. This last material has been extensively used for removing fluoride from drinking water.

Resumen

El carbonizado de hueso (CH) es un material adsorbente, el cual se prepara a partir de los residuos de huesos de animales que se carbonizan a ciertas condiciones de temperatura, tiempo y nivel de oxígeno. Las propiedades del CH dependen de las condiciones de preparación y del material precursor. El CH está principalmente constituido por hidroxiapatita, carbonato de calcio y carbón. La capacidad de adsorción del CH se ha atribuido al contenido de hidroxiapatita. El CH es uno de los mejores materiales para adsorber fluoruro presente en agua potable y la capacidad del CH para adsorber fluoruro es el doble de la capacidad de la alúmina activada. Este último material es uno de los adsorbentes más usados para eliminar fluoruro en agua potable.

1. Introducción

El carbonizado de hueso (CH) es un material granular que se fabrica carbonizando huesos de animales, principalmente de ganado vacuno. Los huesos se calientan a temperaturas en el intervalo de 300-600 °C y atmósfera limitada de oxígeno. El color del CH depende de la temperatura y tiempo de duración de la carbonización, y también, del nivel de oxígeno en la carbonización, y el color puede ser negro, gris y blanco [1]. El CH negro todavía contiene impurezas de materia orgánica que no se quemó en la carbonización, y esta materia orgánica se disuelve al contacto con agua impartiendo mal sabor y color amarillento al agua. El CH blanco está sobre carbonizado y tiene baja capacidad para adsorber fluoruro. El CH gris es el carbonizado que presenta la mejor capacidad para adsorber fluoruro.

El CH se emplea frecuentemente como material

adsorbente del fluoruro presente en el agua potable [2], material decolorante en la refinación de azúcar de caña, refinación de crudo de petróleo y pigmento negro. El CH se ha usado tradicionalmente y extensamente en la refinación del azúcar de caña.

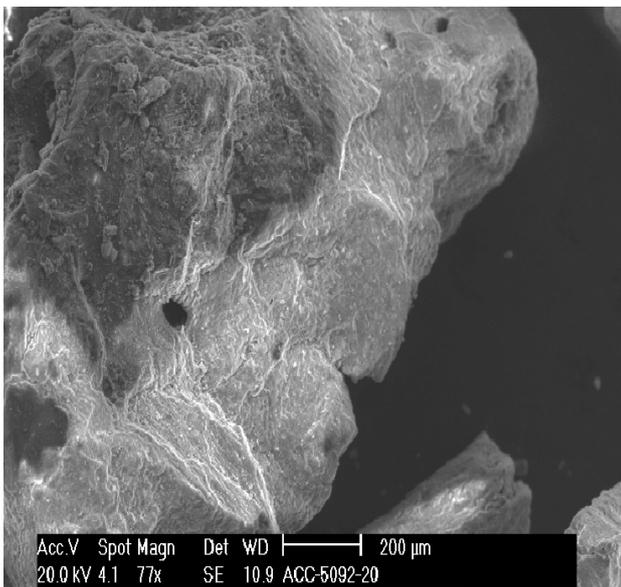
En varios trabajos, se ha demostrado que el CH presenta elevada capacidad para adsorber tanto aniones como cationes en solución acuosa. Los principales aniones que se adsorben considerablemente son fluoruro [2], cromato y dicromato. Asimismo, el CH tiene una alta capacidad para adsorber los cationes de metales pesados tales como Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺ y Zn²⁺ de soluciones acuosas [3,4]. La elevada capacidad del CH para adsorber aniones y cationes ha sido atribuida al alto contenido de hidroxiapatita.

En este trabajo se presenta información general sobre las características generales del CH, y algunos de los aspectos más importantes de la adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre CH. Además, se argumentan los mecanismos de adsorción de estos aniones sobre el CH.

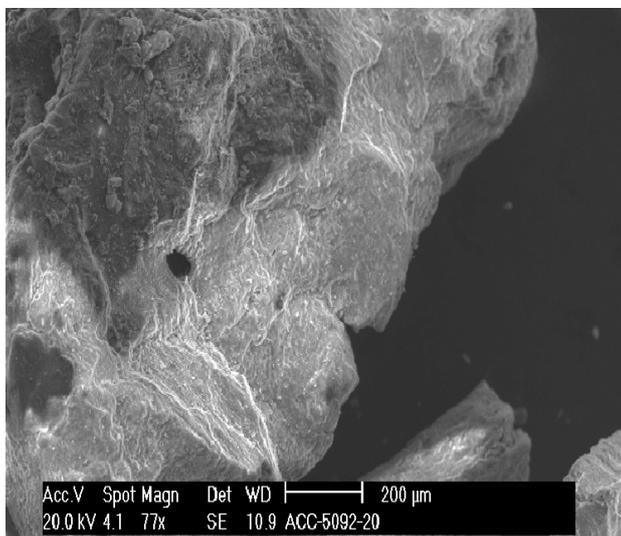
2. Caracterización del Carbonizado de Hueso

Las propiedades fisicoquímicas y de textura del CH dependen de la materia prima que se utiliza para producirlo, así como del proceso, tiempo y temperatura de carbonización. Las propiedades de textura que incluyen el área específica, el volumen de poros y el diámetro promedio de los poros, se determinan por el método de fisisorción de nitrógeno a bajas temperaturas (método de BET). Varios autores [2,3,5] han determinado el área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros del CH, y los valores reportados se encuentran en los intervalos de 69 a 117 m²/g, de 0.225 a 0.64 cm³/g y de 11.1 a 11.2 nm, respectivamente. Además, los mesoporos (2 nm < diámetro de poro < 50 nm) representan aproximadamente 80 % del volumen total de los poros del CH, mientras que los macroporos representan 20% [6]. Por lo tanto, el CH es un material mesoporoso.

La superficie, morfología y distribución de tamaños de las partículas de CH se pueden observar por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido. En la Figura 1 se exhibe las fotomicrografías de las partículas del CH y se aprecia que las partículas presentan una superficie fracturada, rugosa y porosa. La forma de las partículas es muy irregular y la distribución de los tamaños de las partículas no es uniforme.



(a)



(b)

Figura 1. Imágenes SEM de partículas del CH. (a) Factor de magnificación de 77 y (b) Factor de magnificación de 25.

Figure 1. SEM images of BC particles. (a) Magnification factor of 77 y (b) Magnification factor of 25.

El análisis elemental de la composición química de la superficie de las partículas del CH se muestra en la Figura 2 y se realizó por medio de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersa (EDS) acoplada al MEB. El análisis reveló que el CH está constituido por los elementos P, Ca, C, O, Si, Al, Na y Mg. Esto se debe a que los principales componentes del CH son minerales del grupo de las apatitas $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2]$ entre ellos la hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. Además, contiene carbón y calcita (CaCO_3) [5]. Otros componentes del CH en mucha menor cantidad son el silicato (SiO_4^{4-}) y la magnesia (MgO).

El difractograma de rayos X del CH se exhibe en la Figura 3 y se notan los picos característicos que corresponden a la hidroxiapatita y algunas impurezas como la calcita (CaCO_3), anhidrita (CaSO_4) y cuarzo (SiO_2). Los picos máximos característicos de la hidroxiapatita se encuentran en los valores de 2θ de 25.9° , 31.7° , 46.7° y 49.5° y concuerdan con los reportados por Cheung y cols. [3]. Además, en la Figura 3 se presentan los difractogramas del CH y la hidroxiapatita sintética. Comparando

estos difractogramas es evidente que los picos característicos de los difractogramas de ambos materiales coinciden, pero sus intensidades difieren levemente. Esto corrobora que el CH está constituido esencialmente por hidroxiapatita.

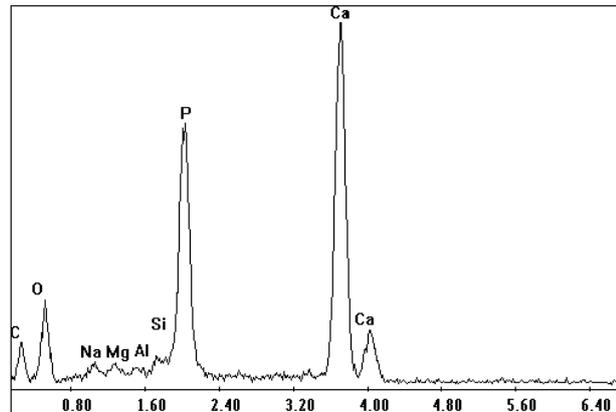


Figura 2. Espectro de fluorescencia de rayos X de la superficie de una partícula de CH.

Figure 2. X-ray fluorescence spectrum for the surface of a BC particle.

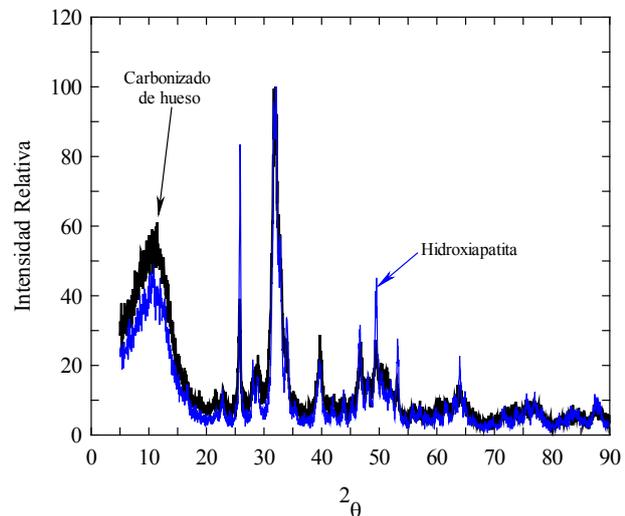


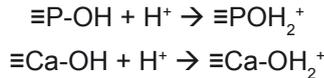
Figura 3. Difractogramas de rayos X del CH e hidroxiapatita sintética.

Figure 3. X-ray diffraction patterns of BC and synthetic hydroxyapatite.

Al contactar el CH con una solución acuosa se genera una carga en la superficie del CH como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie del CH. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información que permite explicar la capacidad para adsorber iones y elucidar el mecanismo de adsorción. El PCC se ha definido como el valor del pH, al cual la carga neta de la superficie de un adsorbente en solución acuosa es neutra. La carga superficial del adsorbente es positiva para pH menores al PCC, neutra cuando el pH es igual al PCC y negativa para pH mayores del PCC. Esto significa que la adsorción de aniones se favorece a pH menores del PCC, mientras que la de cationes a pH mayores del PCC. La distribución de la carga superficial y el PCC del CH se muestran en la Figura 4.

Medellín-Castillo y cols. [6] notaron que cuando el CH se contacta con una solución acuosa, el pH de la solución aumenta para pH menores del PCC, mientras que el pH disminuye para pH mayores del

PCC. A pH < PCC, la superficie del CH está cargada positivamente y el aumento del pH indican que en la superficie del CH ocurrieron las reacciones de aceptación de protones siguientes:



Donde \equiv representa la superficie del CH. Por otro lado, a pH > PCC, la superficie del CH está cargada negativamente y la disminución del pH revela que el CH libero los protones H^+ de acuerdo a las reacciones de donación de protones siguientes:

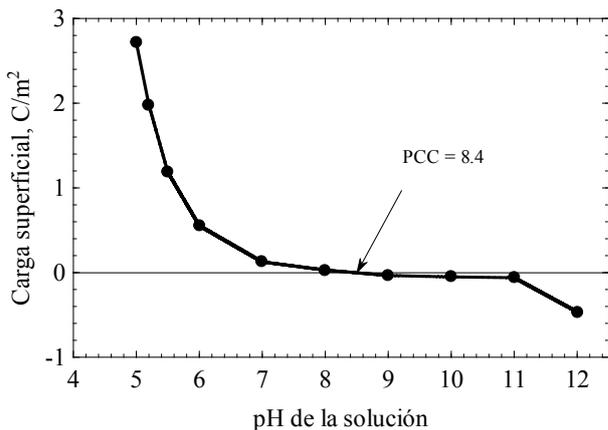
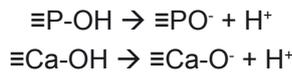


Figura 4. Distribución de carga superficial del CH en solución acuosa 0.01 N de NaCl [6].

Figure 4. Surface charge distribution of BC in a 0.01 N NaCl solution [6].

En la Figura 5 se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes al CH sin fluoruro adsorbido y al CH saturado con fluoruro. En el espectro infrarrojo del CH sin fluoruro se distinguen los picos específicos correspondientes a las vibraciones del grupo PO_4^{3-} en las bandas de 1036, 604 y 567 cm^{-1} . Los picos en las bandas de 1415 y 873 cm^{-1} se atribuyen al grupo CO_3^{2-} [7]. También, se puede identificar el pico específico del grupo hidroxilo en la banda de 3431 cm^{-1} [8].

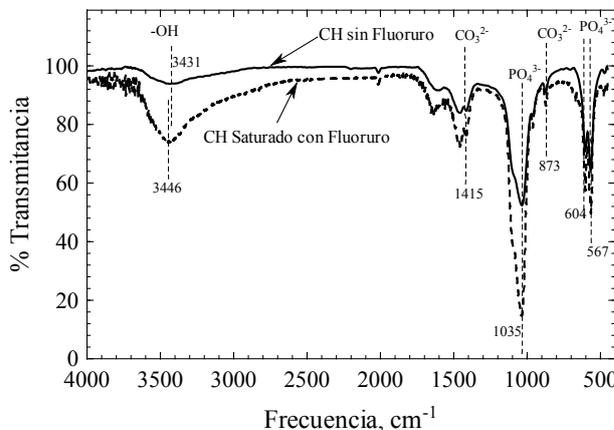


Figure 5. Espectros infrarrojo del CH sin y saturado con fluoruro.

Figure 5. Infrared spectra of BC without and saturated with fluoride.

En el espectro del CH saturado con fluoruro se distinguen los mismos picos específicos que en el CH sin fluoruro. Es bien sabido que los grupos hidroxilo de la hidroxiapatita del CH pueden interaccionar con

los iones fluoruro en solución y la interacción $\text{OH}\cdots\text{F}$ se presenta a una nueva banda alrededor de 3446 cm^{-1} . El aumento en la intensidad relativa en el intervalo entre 3480 y 3650 cm^{-1} de los grupos hidroxilo y a 1035 cm^{-1} de los fosfatos que se observan en el espectro infrarrojo del CH saturado con fluoruro (Ver Figura 5) corrobora la interacción $\text{OH}\cdots\text{F}$ y que esta interacción ocurre en los grupos funcionales $\equiv\text{POH}_2^+$ y $\equiv\text{CaOH}_2^+$ del CH.

3. Adsorción de Fluoruros

La presencia de fluoruro en el agua potable es un factor fisicoquímico muy importante que se debe evaluar continuamente. Se sabe que la ingesta de agua con un nivel de fluoruro de 0.5 mg/L, puede ayudar a prevenir la caries dental en la población. Sin embargo, los dientes y los huesos se dañan cuando se consume agua con un nivel de fluoruro mayor a 1.5 mg/L. Dependiendo del nivel de fluoruro, los problemas de salud pueden ser desde manchado de dientes o fluorosis dental hasta fluorosis esquelética [2,6]. Por este motivo, las fuentes de agua que contienen niveles elevados de fluoruro tienen que ser tratadas para reducir la concentración de fluoruro hasta un límite permisible y no nocivo a la salud.

En los últimos años, la adsorción de fluoruros sobre CH se ha estudiado extensamente ya que el CH presenta una elevada capacidad para adsorber fluoruro. La capacidad del CH para adsorber fluoruro se ha comparado con las capacidades de la alúmina activada y carbón activado F-400. La alúmina activada es uno de los adsorbentes convencionales más usados para eliminar fluoruro presente en el agua potable y el carbón activado F-400 es un excelente adsorbente para compuestos orgánicos. Las isotermas de adsorción de fluoruro sobre CH, alúmina activada y carbón activado F-400 se presentan en la Figura 6. El CH presenta la mayor capacidad de adsorción y la capacidad de adsorción decrece en el orden siguiente: CH > alúmina activada > carbón activado F-400 [6]. La capacidad de adsorción del CH es 2 y 14 veces mayor que la de la alúmina activada y carbón activado F-400, respectivamente.

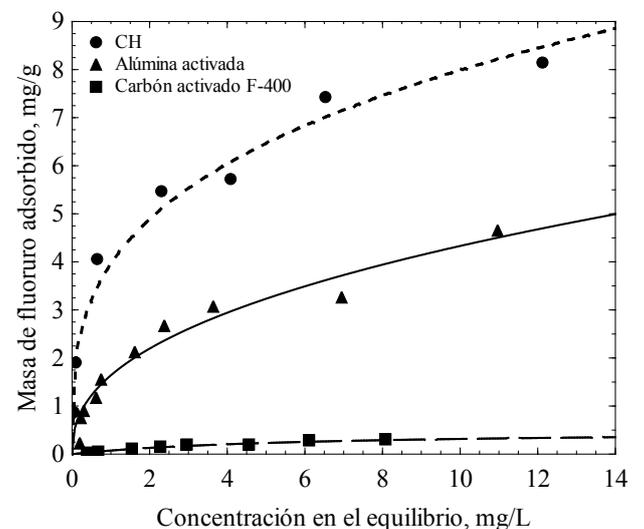


Figura 6. Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CH, alúmina activada y carbón activado F-400 a pH = 5 y T = 25 °C [6].

Figure 6. Adsorption isotherms of fluoride upon BC, activated alumina activated carbón F400 at pH = 5 and T = 25 °C [6].

En la Figura 7 se muestran las isotermas de adsorción

de fluoruro sobre CH e hidroxiapatita (HAP) a pH = 5.0 y 7.0. En general, se puede observar que la capacidad de la HAP para adsorber fluoruro para cualquier concentración en el equilibrio es mayor que la del CH. Para una concentración de fluoruro en el equilibrio de 1.5 mg/L, la razón entre la masa de fluoruro adsorbido sobre el CH y la HAP, q_{CH}/q_{HAP} es de 0.77 y 0.95 a pH = 5.0 y de 7.0, respectivamente. Las razones de las masas de fluoruro adsorbido sobre ambos adsorbentes son muy cercanas a la fracción en peso de HAP en el CH, que es de 0.848. Esto revela que la capacidad del CH para adsorber fluoruro depende principalmente de la HAP presente en el CH [2].

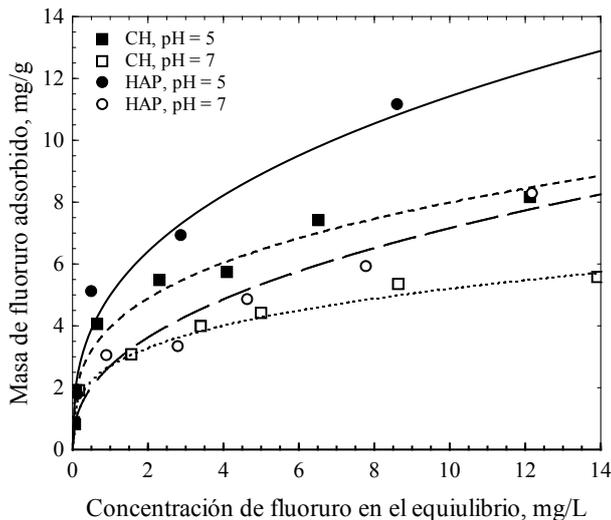


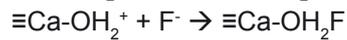
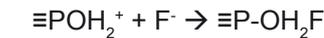
Figura 7. Isotermas de adsorción de fluoruro en solución sobre CH y HAP a T = 25 °C y pH de 5.0 y 7.0 [2].

Figure 7. Adsorption isotherms of fluoride upon BC and HAP at T = 25 °C and pH of 5 and 7 [2].

4. Mecanismo de Adsorción de Fluoruro sobre Carbonizado de Hueso

En estudios previos [6,9] se sugirió que los iones OH^- y PO_4^{3-} se podrían intercambiar de la superficie del CH por los iones fluoruro en solución. Sin embargo, Medellín-Castillo y cols. [2] demostraron que el intercambio iónico entre el fluoruro de la solución y el OH^- del CH no es importante en la adsorción de fluoruro ya que durante la adsorción de fluoruro el pH de la solución disminuyó indicando que la concentración de protones (H^+) aumentó. Medellín-Castillo [10] propuso que el intercambio iónico del PO_4^{3-} de la superficie del CH con el ion F^- en solución representa entre el 18 y 42 % de la adsorción total del fluoruro. Este intervalo de porcentajes se calculó basándose en la cantidad de iones PO_4^{3-} desprendidos de la superficie del CH hacia la solución durante la adsorción de fluoruro. Los valores de los porcentajes no son correctos ya que no se consideró que al contactar el CH con una solución acuosa se disuelven iones PO_4^{3-} del CH.

La capacidad del CH para adsorber fluoruro decrece considerablemente cuando el pH de la solución aumenta de 3 a 12 [2,6]. El efecto del pH sobre la isoterma de adsorción se atribuye a las interacciones electrostáticas entre los iones fluoruro en solución y la carga superficial del CH. A pH menores que el PCC la superficie del CH está cargada positivamente y los aniones fluoruro son atraídos a la superficie del CH. Este mecanismo de atracción electrostática se representa con las reacciones siguientes [2]:



El análisis de espectroscopia infrarroja corroboró estas interacciones entre el ion fluoruro y los grupos $\equiv\text{POH}_2^+$ y $\equiv\text{Ca-OH}_2^+$.

Varios investigadores estudiaron la reversibilidad de la adsorción de fluoruro y encontraron que la mayor parte del fluoruro se adsorbe reversiblemente y una insignificante parte se adsorbe irreversiblemente [6,10]. En virtud de que las interacciones electrostáticas son reversibles entonces el fluoruro se adsorbe significativamente por interacciones electrostáticas y muy levemente por un mecanismo irreversible como quimisorción.

5. Conclusiones

El adsorción de fluoruro sobre CH es excelente alternativa para eliminar fluoruro presente en soluciones acuosas. La capacidad del CH para adsorber fluoruro depende de las propiedades del CH que a su vez dependen del material precursor y condiciones de preparación del CH. El CH es un material mesoporoso y su pH del PCC es de 8.4 indicando que la superficie del CH es básica. La capacidad de adsorción del CH se debe principalmente a la hidroxiapatita presente en el CH. La adsorción de fluoruro sobre CH ocurre principalmente por interacciones electrostáticas, pero no por intercambio iónico.

6. Bibliografía

- [1] Larsen MJ, Pearce EIF, Ravnholt G. The effectiveness of bone char in the defluoridation of water in relation to its crystallinity, carbon content and dissolution pattern, *Archs Oral Biol* 1994; 39(9):807-816.
- [2] Medellín-Castillo NA, Leyva-Ramos R, Padilla-Ortega E, Ocampo-Perez R, Flores-Cano JV, Berber-Mendoza MS. Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. *J Ind Eng Chem* 2014; 20:4014-4021.
- [3] Cheung CW, Porter JF, McKay G. Removal of Cu (II) and Zn (II) ions by sorption onto bone char using batch agitation. *Langmuir* 2002; 18: 650-656.
- [4] Ko DCK, Cheung CW, Choy KKH, Porter JF, McKay G. Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere* 2004; 54:273-281.
- [5] Wilson JA, Pulford ID, Thomas S. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environ Geochem Health* 2003; 25:51-56.
- [6] Medellín-Castillo NA, Leyva-Ramos R, Ocampo-Pérez R, García de la Cruz RF, Aragón-Piña A, Martínez-Rosales JM, Guerrero-Coronado RM, Fuentes-Rubio L. Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Ind Eng Chem Res* 2007; 46:9205-9212.
- [7] Chen YN, Chai LY, Shu YD. Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution. *J Haz Mat* 2008; 160:168-172.
- [8] Rodríguez-Lorenzo LM, Hart JN, Gross KA. Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxyl-fluorapatite. *Biomaterials* 2003; 24:3777-3785.
- [9] Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, Kawasaki N, Nakamura T, Tanada S. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *J Colloid Interf Sci* 2004; 275:35-39.
- [10] Medellín-Castillo NA. Remoción de fluoruros en solución acuosa sobre varios materiales adsorbentes, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México. Tesis de Maestría 2006.

Equilibrio y cinética de adsorción de compuestos farmacéuticos sobre carbón activado granular en solución acuosa

Adsorption equilibrium and kinetics of pharmaceutical compounds onto granular activated carbon from aqueous phase

A.I. Moral-Rodríguez, D.H. Carrales-Alvarado, R. Leyva-Ramos, R. Ocampo-Pérez*

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M. Nava No.6, San Luis Potosí, SLP 78210, México.

*Corresponding author: raul_iqui@yahoo.com.mx

Abstract

The aim of this study was to investigate the adsorption equilibrium and kinetics of several pharmaceutical compounds (Ronidazole, Metronidazole, Dimetridazole, Diclofenac, Sulfamethoxazole and Carbamazepine) onto granular activated carbon (GAC) from aqueous phase. The adsorption mechanism of the six compounds was dominated by π - π dispersive interactions between the aromatic ring of pharmaceutical compound and the aromatic rings of the graphene layers of GAC. Furthermore, the adsorption capacity of GAC can be enhanced by attractive electrostatic interactions. The overall rate of adsorption of the nitroimidazoles was interpreted using diffusional models and the intraparticle diffusion of the nitroimidazoles was the controlling mechanism of overall adsorption rate. Besides, the surface diffusion contributed from 68 to 98 % of total intraparticle diffusion.

Resumen

El objetivo del presente trabajo fue investigar el equilibrio y velocidad de adsorción de seis compuestos farmacéuticos (Ronidazol, Metronidazol, Dimetridazol, Diclofenaco, Sulfametoxazol y Carbamazepina) en solución acuosa sobre carbón activado granular (CAG). Los resultados mostraron que el mecanismo de adsorción de los seis fármacos se debe principalmente a las interacciones dispersivas π - π entre el anillo aromático del compuesto farmacéutico y los anillos aromáticos de los planos grafénicos del CAG. Además, la capacidad de adsorción del CAG se incrementa debido a las interacciones electrostáticas atractivas. La velocidad global de adsorción se interpretó usando modelos difusionales, y el mecanismo controlante de la velocidad global fue la difusión intraparticular. Asimismo, la contribución de la difusión superficial varió entre 68 y 98 % de la difusión intraparticular total.

1. Introducción

El crecimiento de la población y la aparición de nuevas enfermedades han incrementado el consumo de compuestos farmacéuticos por los seres humanos y los animales; más aún, se estima que el consumo de medicamentos se acrecienta anualmente entre 3 y 4 %. Por lo tanto, miles de toneladas de fármacos se liberan al medio ambiente a través de la excreción por el hombre y los animales [1]. El medicamento administrado puede ser excretado sin ninguna modificación química, en forma de conjugados de glucurónidos o sulfatos, como un metabolito principal, o como una mezcla de varios metabolitos.

En general, los fármacos son metabolizados en el organismo por diversos mecanismos (oxidación, reducción, hidrólisis, etc.), y posteriormente, son excretados en forma de derivados más polares y solubles en agua [2].

En los efluentes de aguas residuales se han detectado muy frecuentemente compuestos farmacéuticos del grupo de los nitroimidazoles (Ronidazol, Metronidazol, Dimetridazol), diclofenaco, sulfametoxazol y carbamazepina [3-6]. Los nitroimidazoles y el sulfametoxazol son antibióticos bacteriostáticos, ampliamente utilizados en el tratamiento de infecciones, el diclofenaco es un antiinflamatorio no esteroideo comúnmente empleado en el tratamiento de la artritis y la carbamazepina es un antiepiléptico usado en el tratamiento de la epilepsia y la neuralgia del trigémino [5]. Para la mayoría de estos contaminantes, la incidencia, contribución de riesgo y datos eco-toxicológicos no están disponibles, por lo que es difícil predecir qué efectos pueden ocasionar a la salud de seres humanos y animales [7].

En la actualidad existen una gran variedad de tecnologías convencionales y novedosas para la eliminación de contaminantes farmacéuticos del agua; sin embargo, la aplicación de adsorción sobre carbón activado se considera como la mejor la tecnología para la eliminación de compuestos aromáticos del agua debido a su fácil manejo, elevada capacidad de adsorción y costo asequible. Por consiguiente, el objetivo de este trabajo fue investigar el equilibrio y velocidad de adsorción de compuestos farmacéuticos sobre carbón activado granular.

2. Modelo Difusional

Es muy importante investigar la velocidad global de adsorción de un soluto sobre un material adsorbente ya que brinda información indispensable para el diseño de adsorbedores de lecho fijo. Además, el estudio de la velocidad global de adsorción permite conocer los mecanismos de transporte de masa que controlan la velocidad global de adsorción. En la literatura se ha reportado que la velocidad global de adsorción de un soluto sobre un adsorbente depende de tres etapas que ocurren simultáneamente. Estas etapas son: i) Transporte externo de masa; ii) Difusión intraparticular; y iii) Adsorción sobre un sitio activo dentro de los poros. Cabe destacar que la difusión intraparticular puede ocurrir por difusión en el volumen del poro (difusión Fick), difusión superficial ó bien, por ambos mecanismos de difusión [8]. Este modelo se designa como MDVS y se representa con las ecuaciones siguientes:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mS k_L (C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (1)$$

$$t=0 \quad C_A = C_{A0} \quad (2)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_{ep} \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + D_s \rho_p \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (3)$$

$$C_{Ar} = 0 \quad t=0 \quad 0 \leq r \leq R \quad (4)$$

$$\left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (5)$$

$$D_{ep} \left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \right|_{r=R} + D_s \rho_p \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = k_L (C_A - C_{Ar}|_{r=R}) \quad (6)$$

Los parámetros k_L , D_s y D_{ep} corresponden a los coeficientes de transporte externo de masa, difusión superficial y difusión en el volumen del poro, respectivamente. Este modelo general MDVS se puede simplificar en el modelo de difusión en el volumen del poro (MDVP) si $D_s = 0$, o bien en el modelo de difusión superficial (MDS) cuando $D_{ep} = 0$. El modelo difusional se resolvió numéricamente utilizando un software que se fundamenta en el método de elemento finito.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización del Carbón Activado

Las propiedades químicas y de textura del carbón activado granular (F400) se muestran en la Tabla 1 y se observa que el carbón presenta un área específica de 919 m²/g. Además, tiene un volumen de poro mayor de 0.49 cm³/g, indicando un buen desarrollo de su porosidad. De acuerdo al contenido de los sitios activos (ácidos y básicos) presentes en este material, se observa que el F400 presenta un carácter básico.

3.2 Equilibrio de Adsorción de Compuestos Farmacéuticos sobre Carbón Activado Granular

En la Figura 2 se muestran las isotermas de adsorción del Ronidazol (RNZ), Metronidazol (MNZ), Dimetridazol (DTZ), Diclofenaco (DCF), Sulfametoxazol (SMX) y Carbamazepina (CBZ) sobre el carbón F400 a pH = 7 y T = 25 °C.

En la Figura 2 se nota que la capacidad del carbón F400 para adsorber la mayoría de los compuestos farmacéuticos fue alta y disminuyó de acuerdo al orden siguiente: DTZ > RNZ > MNZ > CBZ > SMX > DCF. Esto revela que las máximas capacidades de adsorción correspondieron al grupo de los nitroimidazoles (RNZ, MNZ y DTZ), mientras que la menor capacidad de adsorción se logró para el DCF y SMX. A pH = 7, todos los nitroimidazoles se encuentran en forma neutra (ver valor de pK_a , Tabla 2), entonces se puede considerar que el principal mecanismo de adsorción está dominado por las interacciones dispersivas π - π entre el anillo aromático del compuesto farmacéutico y los planos gráficos del carbón F400. En el caso de SMX y DCF, las interacciones electrostáticas pudieran promover la adsorción de estos compuestos ya que ambos se encuentran en forma aniónica, mientras que la superficie del carbón F400 se encuentra

cargada positivamente. Sin embargo, la capacidad para adsorber SMX y DCF resultó menor que la capacidad para los nitroimidazoles, esto se puede atribuir principalmente a que el tamaño molecular del DCF y SMX son mayores que los de los nitroimidazoles (Ver Tabla 2), esto impide que ambos compuestos puedan acceder a la mayoría de la microporos del carbón F400.

El pH de la solución es uno de los factores más importantes que afecta el equilibrio de adsorción, ya que modifica la carga superficial del adsorbente y la especiación de los compuestos orgánicos en solución acuosa, provocando interacciones electrostáticas atractivas o repulsivas entre las moléculas del soluto y la superficie del adsorbente [8]. En la Figura 2, se presenta el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción del carbón F400 para adsorber MNZ, y se nota lo siguiente: (i) la capacidad de adsorción más baja se obtuvo a pH = 2, (ii) la capacidad de adsorción permaneció casi constante en el intervalo de pH de 4 a 10, y (iii) la mayor capacidad de adsorción ocurrió a pH = 12.

Los resultados en la Figura 2 se pueden explicar considerando la especiación de MNZ. A pH = 2, la molécula de MNZ acepta un protón y forma una especie catiónica (MNZ-H⁺), y la superficie del material está cargada positivamente. En estas condiciones, existe repulsión electrostática entre el MNZ-H⁺ y la superficie del material carbonoso, provocando que la capacidad para adsorber MNZ no sea favorable. En el intervalo de pH de 4 a 10, la molécula de MNZ se encuentra neutra mientras que la superficie del F400 presenta carga positiva a pH menores de $pH_{pzc} = 9.24$; en estas condiciones no ocurren interacciones electrostáticas entre la molécula del MNZ y la superficie del F400. Por esta razón, la capacidad de adsorción de los materiales permanece casi constante en el intervalo de pH de 4 a 10. Por consiguiente, las principales interacciones presentes en este intervalo de pH son las interacciones dispersivas π - π . Por otra parte, a pH de 12 la molécula de MNZ continúa neutra, mientras que la superficie del carbón presenta carga negativa, indicando también que, a este pH las atracciones electrostáticas no están presentes. Sin embargo, los resultados mostraron un incremento sustancial en la capacidad de adsorción del MNZ indicando que a este pH el mecanismo de adsorción de MNZ está gobernado por las interacciones dispersivas y otro mecanismo de adsorción [9]. Resultados similares fueron encontrados para el caso del DTZ y RNZ. Para corroborar que las interacciones electrostáticas juegan un papel secundario en la adsorción de nitroimidazoles sobre F400, se realizaron experimentos de adsorción en presencia y ausencia de NaCl. Los datos experimentales a diferente fuerza iónica demostraron que, en presencia de NaCl la capacidad de adsorción del F400 permaneció constante a pH cercanos a 7. Estos resultados corroboran que las atracciones electrostáticas no afectan la adsorción de los nitroimidazoles.

3.3 Velocidad de Adsorción de Nitroimidazoles sobre Carbón Activado Granular

La velocidad global de adsorción se investigó solo para los nitroimidazoles ya que éstos presentaron alta afinidad por el carbón F400. En la Tabla 3 se

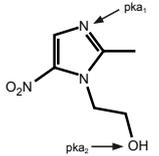
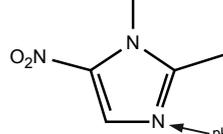
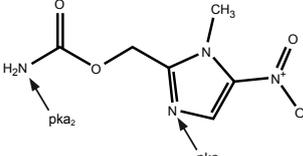
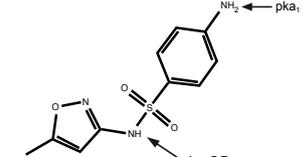
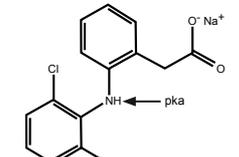
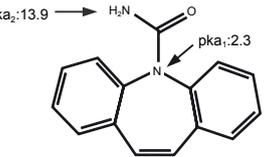
Tabla 1. Propiedades de textura y químicas del carbón F400. / **Table 1.** Textural and chemical properties of carbon F400.

$S_{BET}^{(a)}$ (m ² /g)	$V_p^{(b)}$ (cm ³ /g)	$d_p^{(c)}$ (nm)	Sitios ácidos totales (meq/g)	Sitios básicos (meq/g)	PCC ^(d)
919	0.54	2.35	0.113	0.261	9.24

^(a)Área específica, ^(b) Volumen de poro, ^(c) Diámetro de poro y ^(d) Punto de carga cero

Tabla 2. Estructura molecular y propiedades fisicoquímicas de los compuestos farmacéuticos utilizados en este trabajo.

Table 2. Molecular structure and physicochemical properties of the pharmaceutical compounds used in this work.

Fármaco	Estructura molecular	PM (g/mol)	pK_{ow}	pK_a
Metronidazol $C_6H_9N_3O_3$ (MNZ)		171.15	0.041	pK_{a1} : 2.58 pK_{a2} : 14.44
Dimetridazol $C_5H_7N_3O_2$ (DTZ)		141.13	0.062	pK_a : 2.81
Ronidazol $C_6H_8N_4O_4$ (RNZ)		200.15	0.38	pK_{a1} : 1.32 pK_{a2} : 12.99
Sulfametoxazol $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ (SMX)		253.28	0.89	pK_{a1} : 1.6 pK_{a2} : 5.7
Diclofenaco sódico $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ (DCF)		318.13	3.91	pK_a : 4.0
Carbamazepina $C_{15}H_{12}N_2O$ (CBZ)		236.27	2.45	pK_{a1} : 2.3 pK_{a2} : 13.9

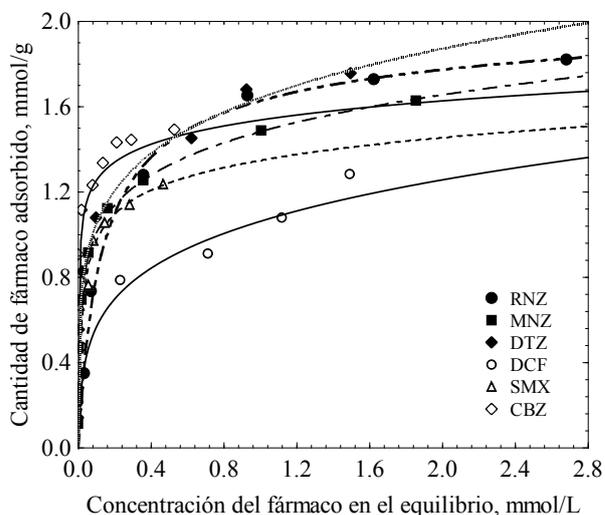


Figura 1. Isothermas de adsorción de RNZ, MNZ, DTZ, DCF, SMX y CBZ sobre F400 a T = 25°C y pH = 7.

Figure 1. Adsorption isotherms of RNZ, MNZ, DTZ, DCF, SMX and CBZ on F400 at T = 25 °C and pH = 7.

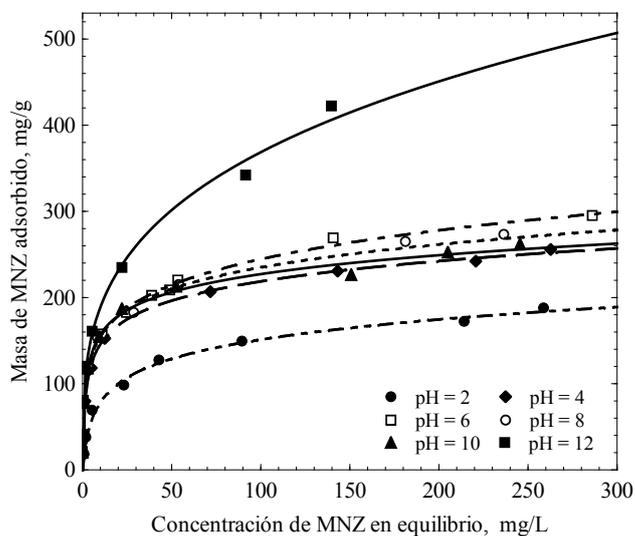


Figura 2. Efecto del pH de la solución sobre la isoterma de adsorción del MNZ a T = 25 °C [9].

Figure 2. Effect of solution pH on the adsorption isotherm of MNZ at T=25 °C [9].

Tabla 3. Condiciones experimentales y parámetros de transferencia de masa en la adsorción de nitroimidazoles en solución acuosa sobre F400 a pH = 7, T=25 °C y 200 rpm.

Tabla 3. Experimental conditions and mass transfer parameters in the adsorption of nitroimidazoles in aqueous solution on F400 at pH = 7, T = 25 °C and 200 rpm.

Fármaco	C_{A0} (mg/L)	m (g)	C_{Ae} (mg/L)	q_e (mg/g)	D_{AB} (cm ² /s)	k_L (cm/s)	D_s (cm ² /s)	D_{ep} (cm ² /s)
MNZ	292.4	0.5001	185.6	232.6	8.48×10^{-6}	0.70×10^{-2}	2.54×10^{-8}	1.86×10^{-5}
DTZ	101.2	0.5000	23.65	155.10	9.63×10^{-6}	2.05×10^{-2}	2.60×10^{-8}	7.51×10^{-5}
RNZ	568	1.2006	214.1	325.4	7.61×10^{-6}	8.95×10^{-3}	2.10×10^{-8}	1.55×10^{-5}

presentan las condiciones experimentales de la cinética de adsorción. La difusividad molecular de los nitroimidazoles, D_{AB} , y el coeficiente de transporte externo de masa, k_L , se determinaron mediante las correlaciones propuestas por Wilke-Chang [10] y procedimiento sugerido por Furusawa y Smith [11], respectivamente. Los valores de D_{AB} y k_L se incluyen en la Tabla 3.

Los datos experimentales de las curvas de decaimiento de la concentración de MNZ, DTZ y RNZ durante la adsorción sobre el carbón F400 se presentan en la Figura 3a, y además, se muestran las curvas de decaimiento que se predicen con el modelo MDVP. La difusión en el volumen del poro es el mecanismo controlante de la difusión intraparticular en el MDVP. Este modelo se resuelve numéricamente y mejor el valor de D_{ep} se obtiene ajustando el modelo MDVP a los datos experimentales. En la Figura 3a se observa que los tres fármacos alcanzaron el equilibrio en tiempos muy similares, y también, se nota que el modelo MDVP interpreta satisfactoriamente los datos experimentales. Sin embargo, el valor óptimo de D_{ep} que se obtiene fue mayor que el coeficiente de difusión molecular (D_{AB}) (Ver Tabla 2). Este resultado carece de significado físico ya que indicaría que las moléculas de los fármacos se difunden más rápido dentro de los poros del carbón activado que en la solución. Este resultado revela que los fármacos se difunden dentro de los poros del carbón por difusión en el volumen del poro y además, por difusión superficial.

Lo anterior se corroboró interpretando los datos experimentales de la caída de concentración con el modelo MDS, el cual supone que solo ocurre difusión superficial, pero desprecia la difusión en el volumen del poro. La interpretación de los datos experimentales con el modelo MDS se presentan en la Figura 3b, y se observa que el MDS también predice satisfactoriamente los datos experimentales. También, se puede puntualizar que los valores de D_s para los tres nitroimidazoles son bastante similares, lo cual era de esperar ya que los tres nitroimidazoles se adsorben casi en la misma magnitud y su velocidad de adsorción es bastante similar.

Para evaluar que mecanismo controla la difusión intraparticular de los nitroimidazoles en los poros del carbón, los datos experimentales se interpretaron con el modelo difusional que considera tanto la difusión en el volumen del poro como la difusión superficial, MDVS. Los datos experimentales de la curva de decaimiento de la concentración de RNZ y la predicción del MDVS se muestran en la Figura 4. En esta figura se observa que el MDVS ajustó bastante bien los datos experimentales. Adicionalmente, el valor del coeficiente de difusión superficial obtenido fue de $D_s = 1.93 \times 10^{-8}$ cm²/s, el cual es muy similar al que se obtiene con el modelo MDS, lo que indica que la difusión intraparticular está controlada por la difusión superficial. Lo anterior, se confirma evaluando los flujos de transporte de masa debidos a los mecanismos de difusión en el volumen de poro (N_{AP}) y difusión superficial (N_{AS}),

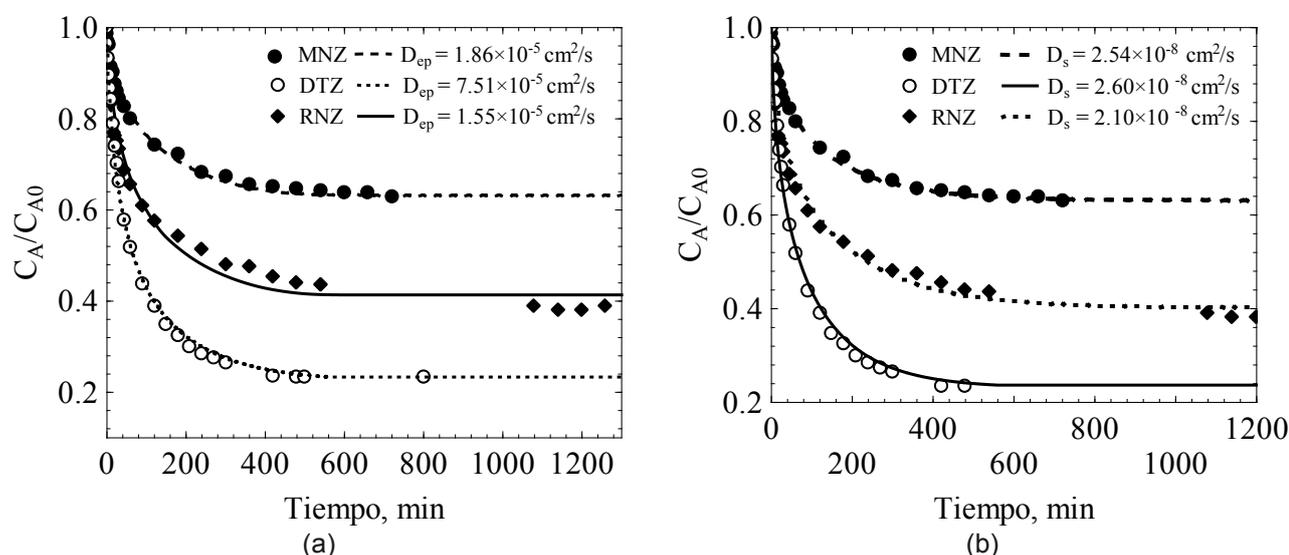


Figura 3. Curvas de decaimiento de la concentración de MNZ, DTZ y RNZ durante la adsorción sobre F400. Las líneas representan las predicciones de los modelos (a) MDVP y (b) MDS.

Figure 3. Concentration decay curves of MNZ, DTZ and RNZ during adsorption on F400. The lines represent the prediction of (a) PVDM and (b) SDM models.

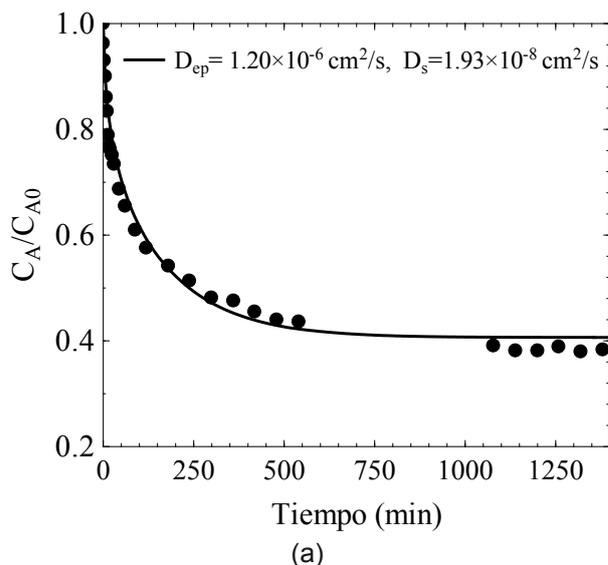


Figura 4. Curva de decaimiento de la concentración de RNZ sobre F400. Las líneas representan la predicción del modelo general MDVS.

Figure 4. Concentration decay curves of RNZ on F400. The line represents the prediction of SVDM model.

y estimando la contribución promedio radial de la difusión superficial, que se presenta en la Figura 5. Los resultados de esta figura revelan que a medida que transcurre el tiempo la contribución de la difusión superficial disminuye desde 98% hasta 68%. Este comportamiento se atribuyó a la disminución de los gradientes de concentración del RNZ adsorbido ya que a medida que transcurre el tiempo se disminuye la fuerza impulsora de la difusión superficial debido a la proximidad del equilibrio. A partir de estos resultados se considera que la difusión superficial es mucho más importante que la difusión en el volumen del poro en la velocidad global de adsorción de los nitroimidazoles sobre carbón F400.

4. Conclusiones

El mecanismo de adsorción de RNZ, MNZ, DTZ, DCF, SMX y CBZ está dominado por las interacciones dispersivas π - π entre el anillo aromático del compuesto farmacéutico y los planos grafénicos del carbón F400. Además, se concluyó que la difusión intraparticular es el mecanismo que controla la velocidad global de adsorción de los tres nitroimidazoles estudiados y mediante las predicciones del modelo MDVS se determinó que la contribución de la difusión superficial representa entre 68 a 98%.

5. Referencias Bibliográficas

- [1] Kummerer K. Significance of antibiotics in the environment. *J. Antimicrob. Chemother.* 2003; 52:5-7.
- [2] Mompelat S, Le Bot B, Thomas O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environ. Int.* 2009; 35:803-814.
- [3] Ternes TA, Stumpf M, Mueller J, Heberer K, Wilken RD, Servos M. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.* 1999; 225:81-90.
- [4] Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 2009; 170:298-305.

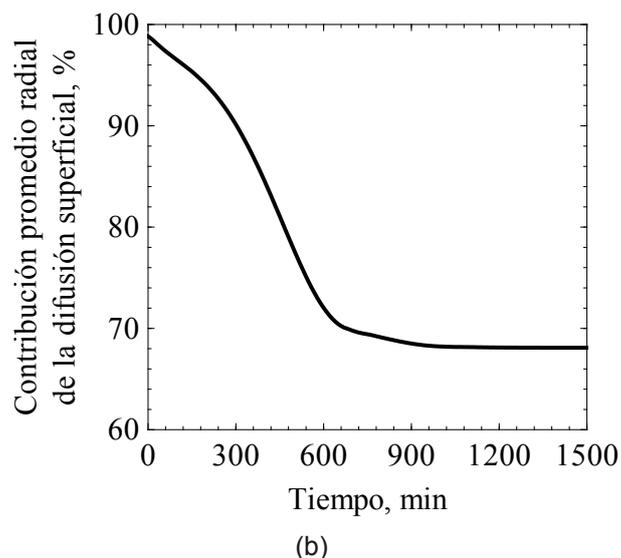


Figura 5. Contribución promedio radial de la difusión superficial del RNZ.

Figure 5. Average contribution of the superficial radial diffusion of RNZ.

[5] Suriyanon N, Punyapalakul P, Ngamcharussrivichai C. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chem. Eng. J.* 2013; 214:208-218.

[6] Yao Y, Gao B, Chen H, Jiang L, Inyang M, Zimmerman AR, Cao X, Yang L, Xue Y, Li H. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *J. Hazard. Mater.* 2012; 209-210:408-413.

[7] Barceló D. Emerging pollutants in water analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2003; 22:14-16.

[8] Leyva-Ramos R, Geankoplis CJ. Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion. *J. Chem. Eng.* 1994; 72:262-271.

[9] Carrales-Alvarado DH, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. *J. Colloid Interface Sci.* 2014; 436:276-285.

[10] Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE. *Properties of Gases and Liquids*, Fourth Ed. McGraw-Hill, New York, 1987.

[11] Furusawa T, Smith JM. Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1973; 12:197-203.

Metal oxyhydroxides-carbon hybrid adsorbents to remove priority pollutants from water: fluoride and arsenic

Adsorbentes híbridos oxihidróxidos metálicos-carbón para remover contaminantes prioritarios del agua: fluoruro y arsénico

J.R. Rangel Méndez*, E. Vences Alvarez, J.A. Arcibar Orozco, L.H. Velázquez Jiménez

División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ª sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

*Corresponding author: rene@ipicyt.edu.mx

Abstract

Water polluted with fluoride (F^-) and arsenic (As) is a problem of global relevance. The groundwater of several countries exceeds the allowable concentration limits for these compounds as recommended by the World Health Organization (WHO), thus posing a serious human health risk. For this reason, F^- and As are considered priority pollutants that determine water quality. To eliminate or reduce the concentration of these contaminants, several processes have been implemented such as: ion exchange, precipitation-coagulation, electro dialysis, nano-filtration, reverse osmosis, and Donnan dialysis. However, most of these methods often involve high operating and maintenance costs. The use of adsorbents that are specifically designed for the removal of these elements represent a viable alternative for future water treatments system. An attractive option is the use of activated carbon (AC) as an adsorbent material. Nevertheless, limitations related to its capacity and selectivity must be overcome. The modification of the activated carbons surface with metal oxyhydroxides nanoparticles has the potential to selectively remove these contaminants. The biggest challenge is controlling the anchorage of the oxyhydroxide nanoparticles on the AC surface. Our research group has contributed in recent years to this research area by synthesizing hybrid adsorbents based on metal oxyhydroxides nanoparticles-AC with elevated adsorption capacities and chemical stability, this considering the relationship among surface area, charge distribution, functional groups, metal content, and contaminant uptake.

Resumen

La contaminación del agua por fluoruros (F^-) y arsénico (As) es un problema de importancia mundial, ya que el agua subterránea de varios países excede los límites permisibles establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS), lo cual representa un riesgo para la salud humana. Por esta razón, el F^- y el As se consideran contaminantes prioritarios que determinan la calidad del agua. Para eliminar o reducir la concentración de estos contaminantes se han implementado diversos procesos, tales como: intercambio iónico, precipitación-coagulación, electrodiálisis, nanofiltración, ósmosis inversa, y diálisis Donnan; sin embargo, la mayoría de estos métodos a menudo implican costos de operación elevados y mantenimiento continuo. El uso de adsorbentes diseñados específicamente para eliminar estos elementos representa una alternativa con gran potencial para ser aplicados a corto plazo en sistemas de tratamiento de agua. Una opción atractiva para mitigar la contaminación del agua por F^- y As es el uso de carbón activado (CA) como

material adsorbente. Sin embargo, este material tiene algunas limitaciones relacionadas con su capacidad y selectividad que deben ser superadas. La modificación de carbón activado con partículas de oxihidróxidos metálicos de tamaño nanométrico tiene el potencial de eliminar selectivamente estos contaminantes, sin embargo, el mayor reto es el anclaje de estos metales en la superficie del CA. Nuestro grupo de investigación ha contribuido en los últimos años a esta área de investigación mediante la síntesis de adsorbentes híbridos basados en oxihidróxidos metálicos-carbón con capacidad de adsorción elevada. Lo anterior considerando la relación entre el área específica, distribución de carga, grupos funcionales, contenido de metal y la capacidad de adsorción.

1. Introducción

El agua es vital para la vida en la tierra, y un recurso precioso para la civilización humana. Sin embargo, el aumento extraordinario de las actividades antropogénicas ha creado una gran demanda y contaminación de este vital recurso. Para satisfacer la demanda de agua para consumo humano se ha llevado a cabo la perforación de pozos cada vez más profundos en los cuales algunos minerales se solubilizan alcanzándose concentraciones elevadas. La presencia de As y F ha sido regulada con más severidad en los últimos años, debido al aumento de enfermedades relacionadas con el consumo de estos contaminantes: ejemplo de éstas son la fluorosis dental y esquelética, arsenicosis, queratosis y cáncer. Cabe mencionar que la OMS presenta una lista de contaminantes prioritarios que deben ser regulados en el agua potable y/o eliminados, entre ellos se encuentra el fluoruro (F^-) y el arsénico (As) [1]. En México, la norma NOM-127-SSA1-1994 regula la concentración de estos contaminantes presentes en el agua, siendo los límites máximos permisibles para F^- y As de 1.5 y 0.050 mg/L, respectivamente. Hoy en día la eliminación de contaminantes prioritarios representa uno de los mayores retos científicos y tecnológicos, ya que para cumplir con los límites permisibles establecidos por entidades gubernamentales, se requiere implementar tecnologías altamente eficientes y de bajo costo. Dentro de los métodos desarrollados para la remoción de estos contaminantes se encuentra la precipitación y coagulación química, procesos de membranas, diálisis de Donnan, intercambio iónico y adsorción [2-6]. La adsorción ha demostrado ser un proceso que ofrece un elevado beneficio para eliminar diversos contaminantes en el agua potable debido a su bajo costo, flexibilidad, simplicidad de diseño, alta eficiencia, fácil manejo y alta selectividad [7]. Entre los principales materiales adsorbentes

se encuentran el carbón activado granular (CAG), debido a que es un material versátil, que presenta diversas ventajas tales como: bajo costo, elevada área específica y una química superficial favorable. Es precisamente esta diversidad química de la superficie del carbón activado, la que permite su modificación para producir adsorbentes más selectivos.

Investigaciones recientes han enfatizado la necesidad de modificar las propiedades físicas y químicas del carbón activado para incrementar su selectividad hacia adsorbatos que normalmente no puede remover. Por ejemplo, el introducir oxihidróxidos metálicos en CAG permite atraer tanto aniones como cationes [8]. Hoy en día, aún existen retos para desarrollar materiales eficientes que eliminen selectivamente el fluoruro y arsénico en soluciones acuosas. Por lo anterior, uno de nuestros objetivos ha sido anclar nanopartículas de oxihidróxidos metálicos (Fe(III), La(III) y Zr(IV)) en CAG comercial, con la finalidad de lograr una remoción eficiente de F⁻ y As en concentraciones que éstos se encuentran en aguas naturales contaminadas. Para lograr lo anterior, se han considerado el mecanismo de anclaje de los oxihidróxidos metálicos [9-10], las propiedades de textura del material híbrido, el contenido y fase cristalina del metal, el tipo y concentración de grupos activos en el CAG y la carga superficial del adsorbente [11-15].

2. Mecanismo de anclaje de los oxihidróxidos metálicos en la superficie del CAG

El anclaje de nanopartículas de oxihidróxidos metálicos sobre CAG se ha llevado a cabo a temperatura ambiente y por hidrólisis forzada (de 80 a 110 °C) [13-15]. Para elucidar los mecanismos de anclaje de Zr(IV), La(III) y/o Fe(III) sobre el CAG se

implementaron las siguientes técnicas de análisis: titulaciones potenciométricas, Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Barrido (MEB) [11-13]. A continuación se presenta un resumen de los CAG modificados.

CAG modificado con Zr(IV): La distribución de pK_a s del carbón activado modificado con zirconio reporta un aumento de grupos ácidos débiles a $pK_a \sim 11$. Además, se observó una disminución de grupos carboxílicos ($4 < pK_a < 7$) y un aumento en los grupos fenólicos ($9 < pK_a < 11$) debido a que el zirconio y sus complejos de oxalato se anclan en la superficie del carbón activado (ver Figura 1A). Lo anterior sugiere que el mecanismo de anclaje se da mediante dos reacciones consecutivas: (1) la adsorción del Zr(IV) en los grupos carboxílicos a través de interacciones electrostáticas para formar el enlace C-O-Zr, (2) el Zr(IV) interacciona con los grupos hidróxido del ácido oxálico del agente complejante formando oxalato de zirconio (ver Figura 1B).

CAG modificado con La(III): En la Figura 2 se muestra la intensidad y la distribución de pK_a s del CAG y CAG-La. Se pueden observar cambios en el rango de pK_a s ($3 \leq pK_a \leq 7$) asociados a los grupos carboxílicos y un aumento en los grupos fenólicos ($8 \leq pK_a \leq 11$). Dichos cambios en los pK_a s están asociados al cambio de la química superficial del material modificado (ver Figura 2A). Los resultados demostraron que los grupos fenólicos y carboxílicos juegan un papel importante en el anclaje de los iones lantano [25]. El aumento en la intensidad del pico asociado a los grupos fenólicos en el CAG-La se puede atribuir a la titulación de los -OH del

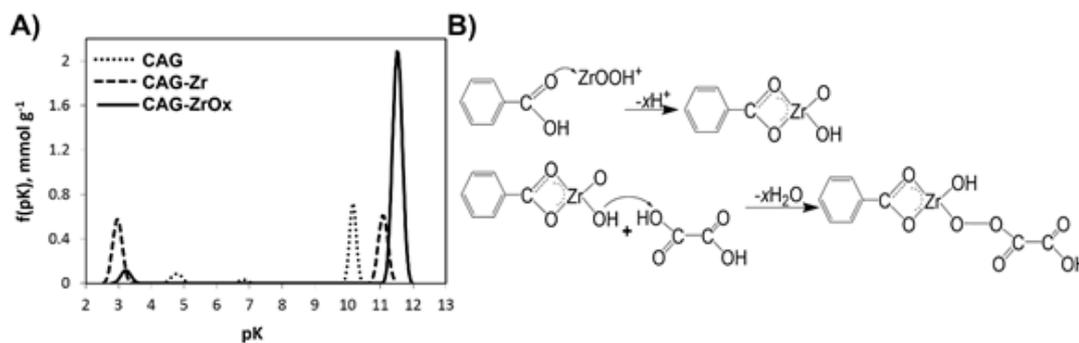


Figura 1. A) Distribución de pK_a s para: CAG, CAG-Zr y CAG-ZrOx, B) Mecanismo propuesto del anclaje de zirconio (IV) y ácido oxálico en CAG

Figure 1. A) pK_a 's distribution for: GAC, GAC-Zr and GAC-ZrOx, B) Possible anchorage mechanism of zirconium and oxalic acid on GAC.

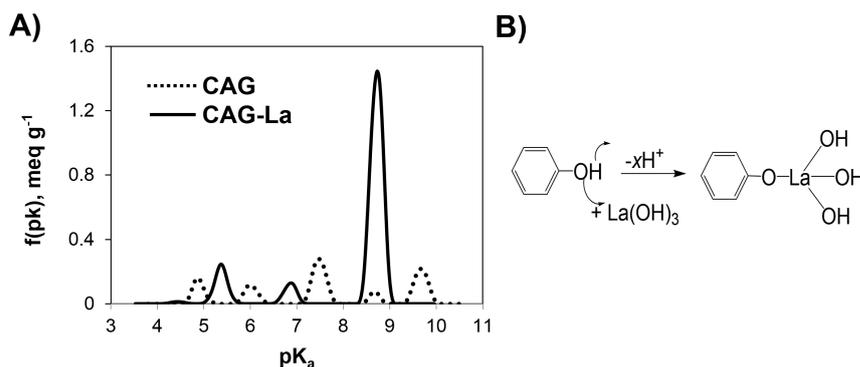


Figura 2 A) Distribución de pK_a s para: CAG y CAG-La. B) Posible mecanismo de anclaje del La(III) en CAG

Figure 2. A) pK_a 's distribution for: GAC and GAC-La, and B) Possible anchorage mechanism of La(III) in GAC.

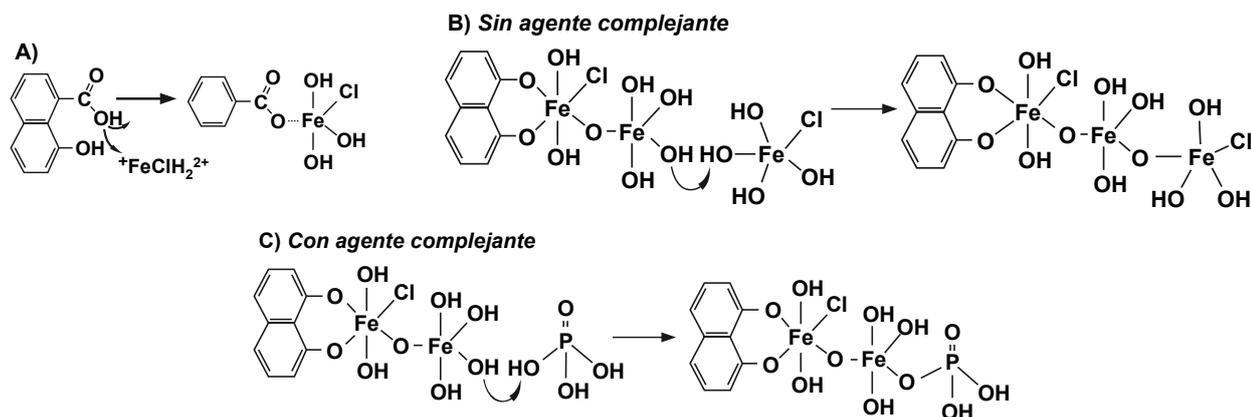


Figura 3. A) Mecanismo de anclaje de Fe(III) en CAG, **B)** Anclaje de hierro en CAG sin agente complejante, **C)** Anclaje de hierro en CAG en presencia de un agente complejante.

Figure 3. A) Anchorage mechanism of Fe(III) on GAC, **B)** Iron anchorage on GAC without capping agent, **C)** Iron anchorage on GAC in the presence of a capping agent.

hidróxido de lantano (ver Figura 2A). En la Figura 2B se muestra el posible mecanismo de anclaje del La(III) en la superficie del CAG: el La(III) interacciona con los grupos carboxílicos y fenólicos mediante el desplazamiento de iones H⁺ para formar el enlace C-O-La.

CAG modificado con Fe(III): Las especies de hierro que predominan en la solución (Fe³⁺, FeCl₂⁺, Fe₂(OH)₂⁴⁺, Fe₃(OH)₄⁵⁺, Cl⁻) se adsorben en los grupos oxigenados del carbón activado (Figura 3A). Con el aumento del pH o la temperatura, los hexaquo-complejos de hierro se desestabilizan, dando lugar al ataque nucleofílico de un segundo complejo. Esto resulta en la formación de un enlace -O-H-O, el cual es inestable. Como resultado, el complejo pierde una molécula de agua, dando lugar a la formación de un enlace oxígeno entre dos Fe(III) vecinos (olación). La reacción continúa, hasta que se estabiliza la superficie de los condensados de Fe(III), dando lugar a nanopartículas que han utilizado los grupos oxigenados del CAG como centros de nucleación (Figura 3B). Cuando se adiciona un agente complejante (HPO₄²⁻ y H₂PO₄⁻), durante la fase de crecimiento de las partículas, éste se adsorbe estabilizando la superficie de los oxihidróxidos de hierro, lo cual permite su condensación a un tamaño de partícula menor (Figura 3C).

3. Caracterización de los adsorbentes híbridos de Fe(III), Zr(IV) y La(III)-CAG

Los carbones CAGM1P, CAG-La y CAG-ZrOx (ver Tabla 1) fueron caracterizados mediante fisisorción de N₂ a 77 K para determinar las propiedades de

textura, además, se corroboró la presencia de las nanopartículas de iones metálicos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). También se determinó el Punto de Carga Cero (PCC) y la distribución de pK_as de los materiales antes y después de la modificación por titulación ácido-base [11-13].

Propiedades de textura: Los resultados del análisis de fisisorción de N₂ se condensan en la Tabla 1, en la cual se observa, en términos generales, una ligera disminución en el área específica una vez que los carbones activados son modificados con los oxihidróxidos metálicos. Dicha disminución se asocia a la reducción del volumen de microporos por el anclaje de oxihidróxidos metálicos de hierro, lantano y zirconio, indicando que éstos son lo suficientemente pequeños para bloquear poros menores a 2 nm. Se encontró que el tamaño de partícula de los oxihidróxidos de hierro y zirconio anclados en el CAG puede ser controlado, usando agentes complejantes como el ácido fosfórico y el ácido oxálico [9-10].

La Figura 4 muestra micrografías de los carbones activados modificados con Fe(III), Zr(IV) y La(III). En la Figura 4A y 4B se observan las nanopartículas de hierro presentes en el carbón activado con un tamaño aproximado de 2 nm. El carbón activado modificado con zirconio y ácido oxálico se muestra en la Figura 4D, donde se pueden observar nanopartículas de aproximadamente 10 nm. Por otro lado, la Figura 4F muestra la presencia de partículas de lantano, en

Tabla 1 Propiedades de textura de los adsorbentes antes y después de ser modificados.

Table 1 Textural properties of the adsorbents before and after being modified.

Muestra	S _{BET} [m ² /g]	V _T [cm ³ /g]	V _{Mic} [cm ³ /g]	V _{Mes} [cm ³ /g]
CAG ^{1,P}	850	0.379	0.305	0.070
CAGM1P ¹	860	0.338	0.260	0.071
CAG ^{2,P}	927	0.407	0.330	0.074
CAG-ZrOx ²	867	0.332	0.278	0.029
CAG ^{3,P}	1037	0.460	0.332	0.118
CAG-La ³	954	0.425	0.304	0.111

^P CAG prístino

¹ Carbón activado modificado con hierro y fosfato

² Carbón activado modificado con zirconio y ácido oxálico

³ Carbón activado modificado con lantano

las regiones más brillantes, con un tamaño menor a 50 nm. El análisis EDS corrobora la presencia de partículas de hierro, zirconio y lantano en la superficie del carbón activado (Figura 4C, 4E y 4G, respectivamente).

Punto de Carga Cero (PCC): El punto de carga cero de los carbones activados comerciales que se modificaron con Fe(III), Zr(IV) y La(III) fue de 10.7, 9.97 y 8.7, respectivamente (ver Figura 5), indicando el predominio de sitios básicos. Cuando el CAG fue modificado con hierro y ion fosfato, el PCC disminuyó (ver Figura 5A). Esto fue debido a que las partículas de oxihidróxido de hierro tienen una fuerte interacción con grupos oxigenados del CAG [16-18]. Es probable que los oxihidróxidos de hierro, ($\text{pH}_{\text{PCC}} \sim 7$, [19]), reaccionen con grupos que contienen oxígeno (como grupos pirona o cromeno) lo cual hace que su densidad disminuya y por lo tanto el pH_{PCC} se recorre a pHs más ácidos. Al modificar el CAG con zirconio y ácido oxálico, el pH_{PCC} se desplazó 1.21 unidades hacia pHs alcalinos (ver Figura 5B). Lo anterior es debido a que el carbón activado tiene una alta afinidad por los iones Zr(IV), y cuando se adsorben en su superficie se generan sitios ácidos [21, 22]. Sin embargo, los sitios de adsorción se convierten en sitios positivos con la adición del ácido oxálico para formar complejos Zr-oxalato. Por otro lado, el pH_{PCC} del CAG-La fue de 8.9 (Figura 5C), el cual fue similar al pH_{PCC} del CAG. Sin embargo, se observó un incremento en los sitios positivos de 0.2 mmol/g: lo anterior se puede atribuir a la preferencia de La(III) por grupos ácidos como los carboxilos y fenólicos [23]. Cuando el lantano se ancla a estos grupos funcionales del CAG, el material permanece básico dado que el $\text{pH}_{\text{PCC}} = 8.9$; esto también se atribuye a que el pH_{PCC} del hidróxido de lantano se encuentra entre 8.7 y 8.8 [24].

4. Capacidad de adsorción y mecanismos de adsorción de fluoruro y arsénico.

Los experimentos de adsorción sobre CAG-ZrOx mostraron que la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de los iones fluoruros fue de 17.7 mg g^{-1} a una concentración en el equilibrio de 50 mg L^{-1} , 25 °C y pH 7. Esto podría ser debido a un aumento de la carga positiva de Zr(IV) cuando se forman los complejos de oxalato de zirconio. Por el contrario, q_{max} para CAG-Zr fue menor que para CAG. La distribución y la intensidad de los picos de pK_a del CAG-ZrOx saturado con fluoruro cambian debido a la interacción de los complejos de oxalato de zirconio con F^- (ver Figura 6A). Lo cual sugiere que la adsorción de F^- sobre el CAG-ZrOx ocurre mediante el desplazamiento de iones OH^- , como se muestra en la Figura 6B. Por otro lado, al modificar el CAG con La(III) la capacidad de adsorción de fluoruros aumentó 85% con respecto al CAG. Mediante isoterma de adsorción de fluoruro, se determinó que la q_{max} del CAG-La fue 9.96 mg g^{-1} a una concentración en el equilibrio de 30 mg L^{-1} , pH 7 y 25 °C. Cuando los iones F^- se adsorbieron en CAG-La0.05 (Figura 6C), la distribución y la intensidad de los picos de pK_a cambian debido a la interacción de los complejos de lantano con F^- , lo cual sugiere que la adsorción de F^- sobre la superficie del CAG-La también se lleva a cabo mediante el desplazamiento de OH^- como se muestra en la Figura 6D.

Por otro lado, los experimentos de adsorción de As(V) con carbón activado modificado con hierro (CAGM), mostraron un incremento en la capacidad de adsorción del 20% con respecto al CAG. Sin embargo, cuando se utilizó ácido fosfórico como agente complejante (CAGM1P), la capacidad de adsorción del As(V) aumentó 90% en comparación con CAG y 69% en contraste con el CAGM. Por otra

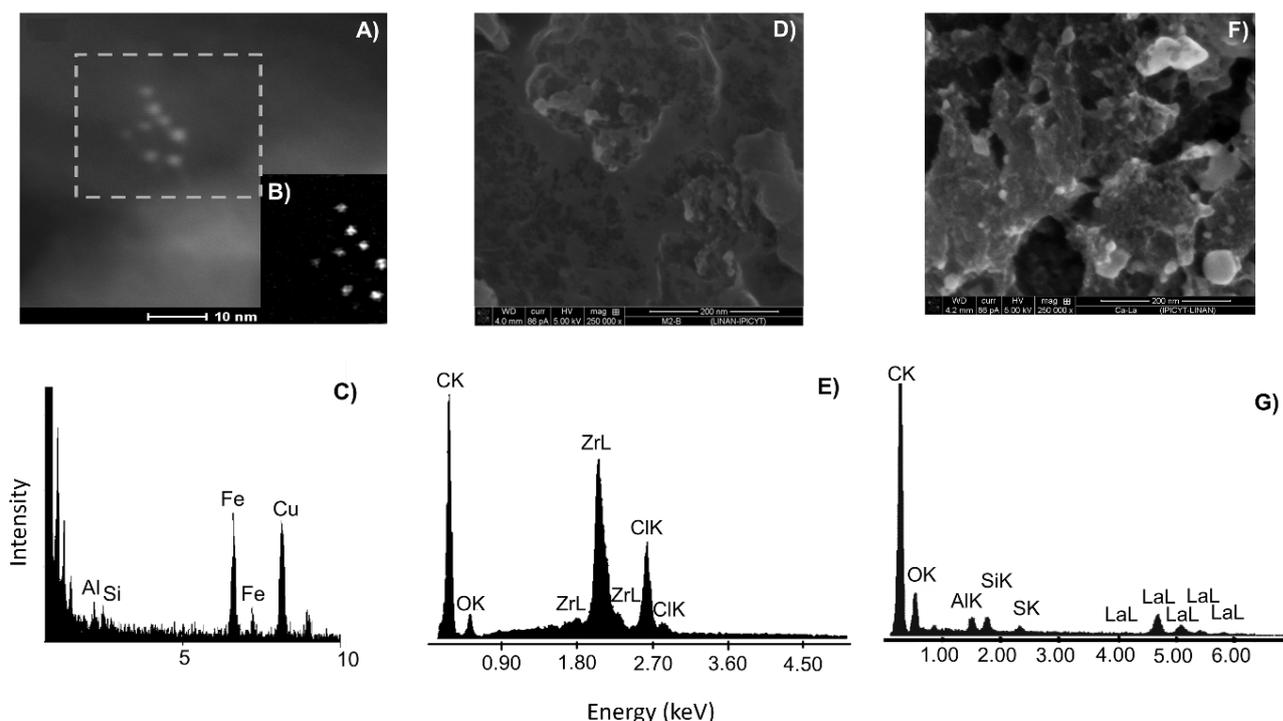


Figura 4. A y B) Imágenes de TEM del CAG modificado con hierro y fosfato (CAGM1P), **C)** EDS del CAGM1P, **D)** Imagen de SEM del CAG modificado con zirconio y ácido oxálico (CAG-ZrOx) y **E)** EDS del CAG-ZrOx, **F)** Imagen SEM del CAG modificado con lantano (CAG-La), **G)** EDS del CAG-La.

Figure 4 A and B) TEM image of GAC modified with iron and phosphate (GACM1P), **C)** EDS of GACM1P, **D)** SEM image of GAC modified with zirconium and oxalic acid (GAC-ZrOx) and **E)** EDS of GAC-ZrOx, **F)** SEM image of GAC modified with lanthanum (GAC-La) and **G)** EDS of GAC-La.

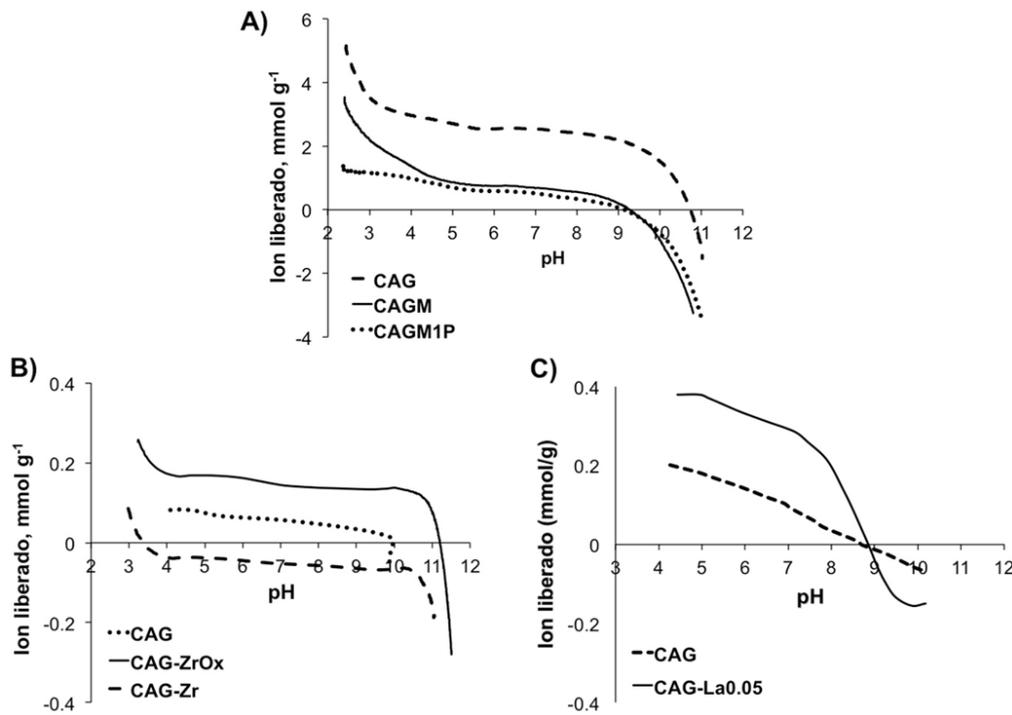


Figura 5. Punto de Carga Cero de los carbones activados modificados y sin modificar: **A)** CAGM1P, **B)** CAG-ZrOx, **C)** CAG-La. Los materiales adsorbentes, CAGM y CAG-Zr, se modificaron sin presencia del agente complejante.

Figure 5. Point of Zero Charge of modified and unmodified activated carbon: **A)** GACM1P, **B)** GAC-ZrOx, **C)** GAC-La. The adsorbent materials, CAGM and CAG-Zr, were modified without the presence of the capping agent.

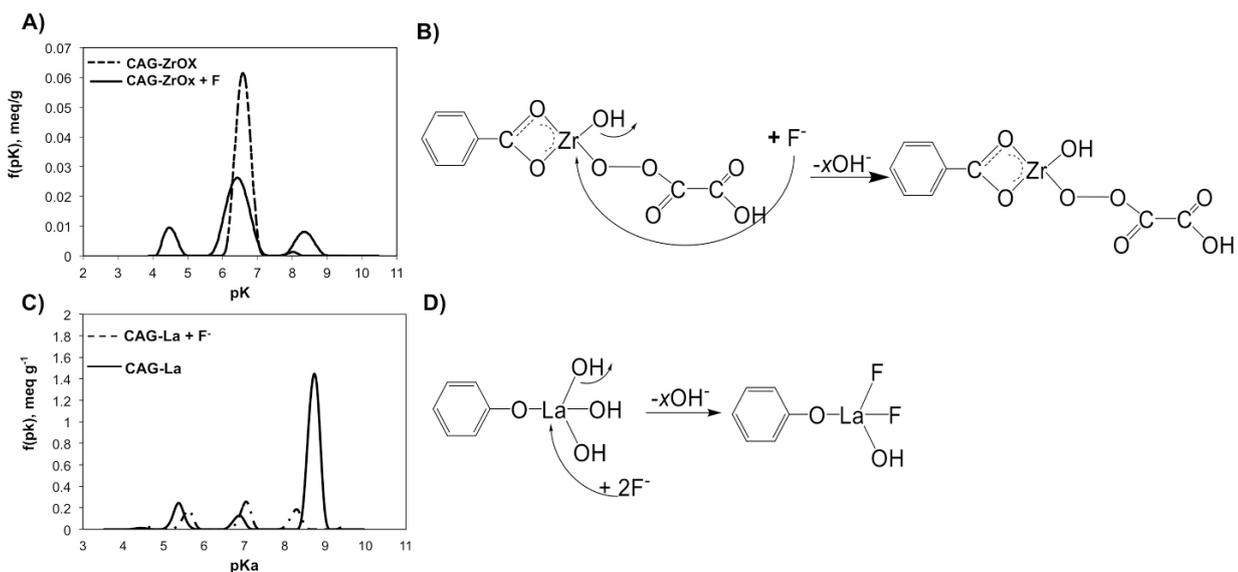


Figura 6. A) Distribución de pK_a 's para: CAG-ZrOx y CAG-ZrOx saturado con iones fluoruro (CAG-ZrOx + F) a pH 7 y 25°C, **B)** Posible mecanismo de adsorción de fluoruro (CAG-ZrOx + F), **C)** Distribución de pK_a 's para: CAG-La y CAG-La saturados con iones fluoruro (CAG-La + F) a pH 7 y 25°C, **D)** Posible mecanismo de adsorción de fluoruro (CAG-La + F).

Figure 6. A) pK_a 's distribution for: GAC-ZrOx and GAC-ZrOx loaded with fluoride ions (GAC-ZrOx + F) at pH 7 and 25°C. **B)** Possible fluoride adsorption mechanism (GAC-ZrOx + F), **C)** Distribution of pK_a 's for: GAC-La and GAC-La loaded with fluoride ions (GAC-La + F) at pH 7 and 25°C, **D)** Possible fluoride adsorption mechanism (GAC-La + F).

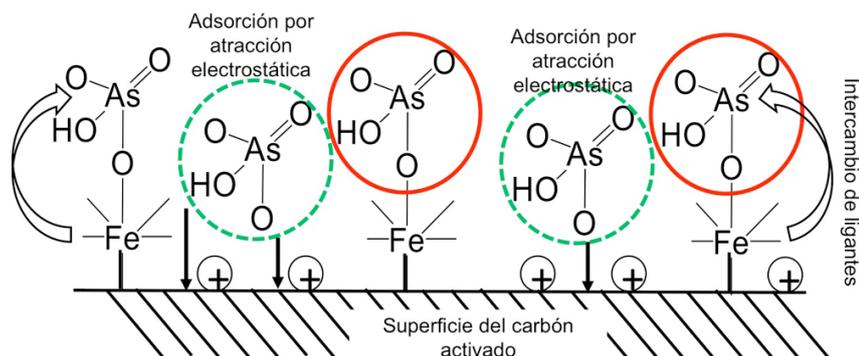


Figure 7. Posible mecanismo de adsorción de arsénico en CAGM1P.

Figure 7. Possible arsenic adsorption mechanism on GACM1P

parte, se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 5 mg/g para CAGM1P a una concentración en el equilibrio de 8.5 mg L⁻¹, 25 °C y pH 7 que es superior a la de otros materiales adsorbentes a base de hierro [17,20]. En este caso, se propone que la adsorción de As se lleva a cabo mediante: 1. Intercambio de ligandos, y 2. Por interacciones electroestáticas con las nanopartículas de oxihidróxido de hierro y con los grupos superficiales básicos del adsorbente (ver Figura 7).

5. Conclusiones:

Los avances recientes en nanotecnología y en ciencia de materiales permiten diseñar adsorbentes cada vez más eficientes, como es el caso de carbones activados funcionalizados con nanopartículas de oxihidróxidos metálicos, lo cual se plasma en un gran número de publicaciones en donde se reporta una amplia gama de materiales adsorbentes novedosos. Sin embargo, existe la necesidad de validar el uso de estos adsorbentes en procesos en continuo a escala laboratorio y piloto con aguas naturales contaminadas, lo cual además debería complementarse con un análisis de factibilidad. Sin lugar a duda, se requiere invertir aún más en el desarrollo de adsorbentes selectivos que presenten una elevada capacidad de adsorción, que involucren procesos de síntesis factibles a escala industrial y que ofrezcan un costo-beneficio aceptable.

6. Bibliografía

- [1] WHO, Guidelines for drinking water quality, 4rd ed. World Health Organization, Geneva, 2011.
- [2] Kartinen EO, Martin CJ. An overview of arsenic removal processes, *Desalination*, 1995; 103(1-2):79-88.
- [3] DeMarco MJ, SenGupta AK, Greenleaf JE. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent, *Water Res.* 2003; 37(1):164-176.
- [4] Onyango MS, Matsuda H. Chapter 1. Fluoride Removal from Water Using Adsorption Technique, in: Alain Tressaud Ed. *Advances in Fluorine Science, Fluorine and the Environment Agrochemicals, Archaeology, Green Chemistry & Water*. Elsevier. Inc. 2006, p. 1-48.
- [5] Saha, S. Treatment of aqueous effluent for fluoride removal. *Water Res.* 1993; 27: 1347-1350.
- [6] Tahaikt M, Habbani R, Ait Haddou A, Achary I, Amor Z, Taky M, Alami A, Boughriba A, Hafsi M, Elmidaoui A. Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination* 2007; 212:46-53.
- [7] Babaeivelni K, Khodadoust AP. Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *J. Colloid Interface Sci.* 2013; 394:419-427.
- [8] Jolivet JP, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. New York, John Wiley 2000.
- [9] Rose J, Manceau A, Bottero JY, Masion A, Garcia F. Nucleation and Growth Mechanisms of Fe Oxyhydroxide in the Presence of PO₄ Ions. 1. Fe K-Edge EXAFS Study, *Langmuir* 1996; 12(26):6701-6707.
- [10] Kandori K, Kuwae T, Ishikawa T. Control on size and adsorptive properties of spherical ferric phosphate particles, *J. Colloid Interface Sci.* 2006; 300(1):225-231.
- [11] Nieto-Delgado C, Rangel-Mendez JR. Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water. *Water Res.* 2012; 46:2973-2982.
- [12] Arcibar-Orozco JA, Avalos-Borja M, Rangel-Mendez JR. Effect of phosphate on the particle size of ferric oxyhydroxides anchored onto activated carbon: As(V) removal from water. *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46:9577-9583
- [13] Arcibar-Orozco JA, Delgado-Balbuena J, Rios-Hurtado JC, Rangel-Mendez JR. Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons. *Chem. Eng. J.* 2014; 249:201-209.
- [14] Velazquez-Jimenez LH, Hurt RH, Matos J, Rangel-Mendez JR. Zirconium-carbon hybrid sorbent for removal of fluoride from water: oxalic acid mediated Zr(IV) assembly and adsorption mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 2014; 48:1166-1174
- [15] Vences Alvarez E. Modificación de carbón activado con La(III) para la remoción de fluoruros del agua. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. Tesis Maestría 2014.
- [16] Muñoz G, Fierro V, Celzard A, Furdin G, Gonzalez-Sánchez G, Ballinas ML. Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II), *J. Hazard. Mater* 2009, 165(1-3):893-902.
- [17] Gu Z, Fang J, Deng B. Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal, *Environ. Sci. Technol.* 2005; 39(10):3833-3843.
- [18] M. Pakuła M, Biniak S, Świątkowski A. Chemical and electrochemical studies of interactions between iron(III) ions and an activated carbon surface, *Langmuir* 1998; 14(11):3082-3089.
- [19] Aredes S., Klein B, Pawlik M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals, *J. Clean. Prod.*, 2012; 29-30:208-213.
- [20] Ghanizadeh GH, Ehrampoush MH, Ghaneian MT. Application of iron impregnated activated carbon for removal of arsenic from water, *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* 2010; 7(2):145-156.
- [21] Sathish RS, Sairam S, Raja VG, Rao N, Janardhana C. Defluoridation of water using zirconium impregnated coconut fiber carbon. *Sep. Sci. Technol.* 2008; 43:3676-3694.
- [22] FP. Zirconium and its compounds, American Chemical Society, The chemical catalog company Ed. New York: USA, 1922.
- [23] Ahrland S, Chatt J, Davies NR. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Q. Rev. Chem. Soc.* 1958, 12:265-276.
- [24] Na CK, Park HJ. Defluoridation from aqueous solution by lanthanum hydroxide. *J. Hazard. Mater.* 2010; 183: 512-520.
- [25] Nieboer E, Richardson DHS. The replacement of the nondescript term "heavy metals" by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ. Pollut. B* 1980, 1: 3-26.

7. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de los proyectos CB-2014-01-237118 e INFR-2014-01-224220, y la colaboración de los técnicos Dulce Partida, Guillermo Vidriales, Carmen Rocha y Gladys Labrada.

Perspectives of the intensification of adsorption processes using activated carbon for the removal of priority water pollutants

Perspectivas de la intensificación de procesos de adsorción empleando carbón activado para la remoción de contaminantes prioritarios del agua

A. Bonilla-Petriciolet ¹, D.I. Mendoza-Castillo ¹, H.E. Reynel-Avila ¹, I.A. Aguayo-Villarreal ¹

¹ Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. López Mateos 1801, CP. 20256, Aguascalientes, México. * Autor de correspondencia: petriciolet@hotmail.com, (52) 4499105002.

Resumen

En este trabajo se describen brevemente tópicos relevantes para la intensificación de procesos de adsorción para el tratamiento y purificación de agua empleando carbones activados. Se analizan las posibles implicaciones y retos que existen en esta área dando énfasis a mejoras para procesos de adsorción en sistemas multicomponentes, los cuales son relevantes para sistemas de tratamiento en condiciones reales de operación.

Abstract

This paper describes relevant topics involved in the intensification of adsorption processes for water treatment and purification using activated carbons. We have analyzed some key issues and challenges related to this research area giving emphasis to improve adsorption processes in multicomponent systems, which are relevant for water treatment under real-life conditions.

1. Introducción.

Los adsorbentes a base de carbono, en sus diferentes modalidades, se encuentran dentro de las primeras opciones para su aplicación en procesos de adsorción en fase líquida y son útiles en el tratamiento de fuentes de abastecimiento de agua y efluentes industriales. En particular, los carbones activados son los materiales más empleados a nivel industrial y comercial debido a la versatilidad de sus propiedades fisicoquímicas, las cuales pueden ser manipuladas en forma eficaz dentro del proceso de síntesis para una aplicación deseada. Este tipo de adsorbentes fueron los primeros en ser comercializados a nivel mundial y se estima que aproximadamente el 80% de la producción de carbones activados es empleado para procesos de separación en fase líquida [1].

Dentro del área de tratamiento de aguas residuales y fuentes de abastecimiento de agua para consumo humano, el carbón activado y sus adsorbentes derivados son útiles para la remoción de una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Los procesos de adsorción con carbón activado ofrecen diversas ventajas en términos de bajo costo, flexibilidad en el diseño y operación del equipo. La operación para la mayor parte de los procesos comprenden condiciones ambientales, y se ha demostrado su versatilidad en términos de eficacia para remover una variedad y diversidad de contaminantes sujeto, por supuesto, a la identificación y uso del adsorbente apropiado.

La intensificación de procesos en el área de adsorción empleando carbón activado básicamente se ha enfocado en la etapa de síntesis con la finalidad de

mejorar las propiedades de este adsorbente para la remoción específica de cierto tipo de contaminantes. Se pueden citar una variedad de ejemplos en este campo y comprenden, por mencionar algunos, los estudios reportados para la remoción de metales pesados, colorantes, compuestos orgánicos, entre otros. Sin embargo, el concepto de intensificación de procesos es más amplio y sus implicaciones en la mejora de sistemas de adsorción para el tratamiento de efluentes acuosos no han sido explotadas plenamente. En términos generales, la intensificación de un proceso comprende realizar mejoras en él para lograr reducir costos, incrementar eficiencias o desempeños, reducir tamaños de equipos, minimizar impactos ambientales, entre otras ventajas o beneficios que puedan obtenerse.

En forma estricta, el concepto de intensificación de procesos se encuentra implícito en los diferentes avances y desarrollos tecnológicos en el área de adsorción para el tratamiento y purificación del agua ya que ha existido, y sigue presentándose, el estudio de nuevas rutas de síntesis y desarrollo de materiales adsorbentes con propiedades sobresalientes. Algunos ejemplos son la síntesis de carbones activados con propiedades magnéticas o la aplicación de tecnología de microondas para el desarrollo de nuevos adsorbentes. No obstante, desde la perspectiva de los autores de este documento, este concepto de intensificación debe extenderse a otros aspectos relevantes asociados a la operación, diseño, control y optimización de los procesos de adsorción y, en particular, en aquellos sistemas involucrados en la remoción de contaminantes prioritarios del agua bajo condiciones reales de operación. En el presente manuscrito, los autores discuten brevemente tópicos relevantes para la intensificación de procesos de adsorción para el tratamiento y purificación de agua. Se pretende analizar las posibles implicaciones y retos que existen en esta área, dando énfasis a mejoras para implementar sistemas de tratamiento en condiciones reales de operación. También, se describen los esfuerzos que realiza el grupo de investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes (México) en este campo.

2. Retos en la intensificación de procesos de adsorción empleando carbón activado para el tratamiento y purificación de agua

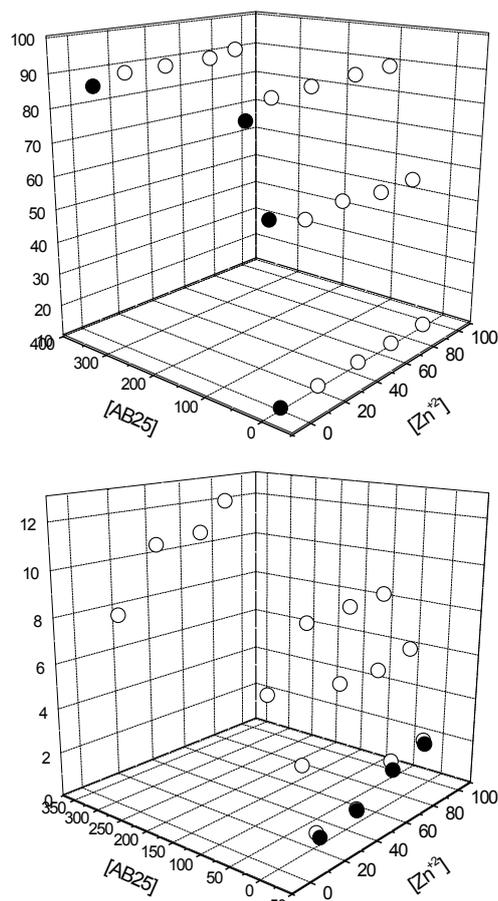
2.1 Síntesis selectiva de carbones activados para el tratamiento efectivo de soluciones acuosas con varios contaminantes

La síntesis de carbones activados para la remoción específica y selectiva de un contaminante en

particular ha sido el tema de estudio de una gran variedad de artículos reportados en la literatura. En general, el desarrollo de nuevos adsorbentes para la remoción de contaminantes tóxicos al organismo humano tales como metales pesados, colorantes, fluoruros, arsénico, pesticidas, medicamentos, entre otros, es un tópico relevante dentro del área especializada de adsorción. La ruta tradicional para la síntesis de carbones activados involucra dos etapas, la primera es la carbonización del precursor en atmósfera inerte y la segunda es su activación por medios físicos o químicos. La mayor parte de los estudios reportados en la literatura se centran en desarrollar un nuevo adsorbente partiendo de una materia prima o precursor alternativo, o en la mejora de las propiedades de materiales ya existentes, inclusive comercialmente, a través de diversos procedimientos que permiten modificar sus características fisicoquímicas. Algunos autores han analizado este tipo de procedimientos, los cuales han permitido disponer de carbones activados con propiedades mejoradas para procesos de adsorción en solución acuosa.

En los estudios reportados usualmente se emplean protocolos experimentales que utilizan diseños de experimentos completos o fraccionados y la identificación de las condiciones para sintetizar o modificar al adsorbente se puede realizar con herramientas estadísticas formales [2]. Si bien es cierto que estos estudios han permitido lograr avances significativos en el campo de la adsorción en fase líquida y han contribuido a la diversidad de opciones y materiales existentes para realizar estos procesos de separación, una de sus mayores desventajas es que la selección de las condiciones de síntesis o modificación se basa en experimentos de adsorción en soluciones donde se encuentra sólo el contaminante, es decir, sistemas monocomponentes. Prácticamente, es inusual que los contaminantes a remover se encuentren en los fluidos reales como soluciones monocomponentes. De hecho, el escenario real de operación es que los fluidos a tratar contienen una variedad de solutos que, en conjunto con el contaminante, conforman una solución multicomponente. El proceso de adsorción para un soluto específico en una solución multicomponente puede variar drásticamente con respecto a los resultados obtenidos para ese mismo soluto pero en una solución monocomponente. Diversos estudios han demostrado que la presencia de varios solutos presentes en la misma solución pueden ocasionar efectos de adsorción de competencia (antagónicos), de promoción (sinergia) o de no interacción [3]. Estos efectos de adsorción son altamente dependientes del tipo de solutos presentes, su concentración y, por supuesto, de las características fisicoquímicas del medio (pH, temperatura, fuerza iónica) y las propiedades del adsorbente. Por ejemplo, varios autores han demostrado que la remoción multicomponente de metales pesados empleando diversos carbones activados es un proceso de adsorción antagónico donde la presencia del co-ión metálico inhibe o interfiere en la adsorción de los otros co-iones causando un decremento sustancial en la eficacia del adsorbente [2]. Otros sistemas que muestran un comportamiento interesante son las mezclas multicomponentes conformadas por metales pesados y colorantes donde, dependiendo del tipo

de colorante, se pueden presentar efectos sinérgicos o antagónicos en la adsorción de la especie metálica [3,4], ver Figura 1. Recientemente, algunos estudios han reportado la adsorción multicomponente para otros sistemas que pueden presentarse en escenarios reales y que su análisis proporciona nuevas directrices para sintetizar carbones activados con propiedades más atractivas para el tratamiento y purificación de efluentes industriales y fuentes de abastecimiento de agua. Este tipo de sistemas incluye mezclas de especies metálicas y compuestos orgánicos tales como los medicamentos.



Concentración en el equilibrio de la mezcla binaria, mg/L

Figura 1. Adsorción del a) colorante azul ácido 25 (AB25) y b) iones de zinc (Zn^{+2}) en solución monocomponente (●) y multicomponente (○) empleando un carbón activado comercial. Esta figura ilustra el comportamiento de adsorción sinérgico para la remoción de los iones de Zn^{+2} causado por la presencia del colorante AB25 [4].

Figure 1. Adsorption of a) Acid blue 25 dye (AB25) and b) zinc ions (Zn^{+2}) in mono-component (●) and multi-component (○) solution using a commercial activated carbon. This figure illustrates the synergic adsorption behavior for the removal of Zn^{+2} ions caused by the presence of dye AB25 [4].

Estas condiciones implican que si un carbón activado ha sido sintetizado para remover eficazmente a un contaminante en solución monocomponente, no existe certeza de que el adsorbente sea capaz de adsorber a dicho contaminante bajo la presencia de otros solutos. Las características y complejidad de estos sistemas multicomponentes plantean nuevos retos en la síntesis de carbones activados, eficaces y de bajo costo, para el tratamiento y purificación de fluidos reales. Claramente, es utópico pensar en el desarrollo de un adsorbente universal que sea capaz de remover cualquier contaminante en forma efectiva en soluciones mono y multicomponente. No obstante, el carbón activado tiene la gran cualidad

de que sus propiedades fisicoquímicas pueden manipularse para desarrollar adsorbentes con un desempeño atractivo para una gama de compuestos y condiciones de operación.

Desde la perspectiva de los autores de este artículo, los estudios asociados a la síntesis y modificación de carbones activados para la remoción de contaminantes prioritarios del agua deben centrarse en identificar aquellas condiciones que permitan maximizar el desempeño del adsorbente pero en soluciones multicomponentes. Este tipo de síntesis permitiría que el adsorbente presente un comportamiento de adsorción satisfactorio en condiciones reales de operación y su desempeño no sea tan sensible a la presencia de otros solutos. Para lograr este propósito es necesario emplear diseños experimentales adecuados que permitan la manipulación simultánea de una cantidad significativa de variables que están asociadas a la síntesis del carbón activado y a sus procesos de activación o modificación fisicoquímica. Los diseños experimentales del tipo Taguchi y la metodología de superficie de respuesta son útiles para este tipo de estudios. También, se deben utilizar herramientas matemáticas que permitan realizar análisis estadísticos formales procesando varias respuestas del mismo diseño de experimentos. Es importante resaltar que la evaluación del desempeño de carbones activados en soluciones multicomponentes implica considerar la cantidad de solutos, su tipo y concentración en la solución, de forma tal que las respuestas obtenidas del diseño experimental sean adecuadas para seleccionar las condiciones para la síntesis o modificación del adsorbente. Este tipo de diseños pueden ser utilizados, por ejemplo, para reducir los efectos antagónicos entre solutos que compiten entre sí, para favorecer la selectividad del adsorbente hacia un soluto específico y para maximizar en forma simultánea el desempeño del adsorbente para los diferentes solutos de interés. Los autores de este manuscrito han realizado algunos esfuerzos en temáticas afines [5] y los resultados son prometedores para su implementación en procesos de adsorción con carbón activado. No obstante, es importante resaltar que el estudio, análisis y comprensión de la adsorción multicomponente de contaminantes prioritarios del agua con carbones activados es una temática relevante que aún presenta varias cuestiones fundamentales que deben ser resueltas con el objeto de lograr estrategias de purificación efectivas y de bajo costo.

2.2 Desarrollo de configuraciones de operación alternativas para procesos de adsorción dinámicos empleando carbón activado

Otra de las temáticas menos exploradas en términos de intensificación de procesos de adsorción corresponde a mejorar el desempeño de los carbones activados bajo un régimen de operación continuo. Tradicionalmente, cuando se sintetiza o desarrolla un nuevo adsorbente, sus propiedades son determinadas en procesos de adsorción por lotes. Esta configuración permite cuantificar cinéticas de adsorción, isothermas y otros parámetros termodinámicos asociados a la caracterización del desempeño del adsorbente bajo condiciones de equilibrio. Estos resultados son útiles para establecer las capacidades máximas de adsorción

a las condiciones de operación establecidas tales como pH, temperatura, fuerza iónica, etc. De hecho, las capacidades de adsorción en condiciones por lote son las respuestas tradicionales de los diseños de experimentos y protocolos establecidos para identificar las mejores condiciones de síntesis o modificación de un carbón activado. Desde un punto de vista práctico, las capacidades de adsorción determinadas en reactores por lote corresponden al valor máximo posible para un sistema adsorbato-adsorbente bajo condiciones ideales ya que los datos son obtenidos en el equilibrio y en condiciones donde las resistencias a la transferencia de masa han sido reducidas. A pesar de sus ventajas e implicaciones en estudios de adsorción, los procesos por lotes no son considerados para el tratamiento masivo de efluentes ya que se requieren, equipos de grandes dimensiones y tiempos de operación prolongados. En este contexto, las columnas de adsorción son los esquemas de operación más apropiados para el tratamiento de fluidos a gran escala. Estas columnas pueden operar con lechos, o empaques, fijos o fluidizados. Dentro de estas configuraciones, la columna empacada de lecho fijo es la más utilizada en el área de tratamiento y purificación de agua (Figura 2).

Las columnas de adsorción de lecho fijo, empacadas con carbón activado, ofrecen varias ventajas para el tratamiento y purificación de agua ya que permiten el procesamiento de cantidades significativas del líquido a tratar, el tiempo de tratamiento es relativamente corto, la instrumentación requerida para el equipo es baja y su operación es sencilla. Sin embargo, la mayor desventaja de esta configuración es que el porcentaje de aprovechamiento del adsorbente en la cama es afectado significativamente por las condiciones de operación, ya que el tiempo de contacto entre el carbón activado y el fluido es muy inferior al tiempo de equilibrio y, dependiendo del régimen de flujo, las resistencias a la transferencia de masa tienen un impacto sustancial en su desempeño. Estas condiciones ocasionan que la capacidad de adsorción bajo régimen continuo sea muy inferior al valor establecido en reactores por lotes a las mismas condiciones de operación. Los resultados obtenidos en diversos estudios, incluyendo aquellos realizados por este grupo de investigación, indican que las capacidades de adsorción en columnas empacadas varían entre el 20 – 40 % de los valores obtenidos para la isoterma de adsorción correspondiente a las mismas condiciones de pH y temperatura de operación [6]. Esta situación ocasiona que un porcentaje significativo del lecho empacado no sea utilizado para el proceso de tratamiento ocasionando incrementos en los costos. Adicionalmente, el desempeño de remoción de esta configuración está determinado por la concentración del contaminante en el fluido alimentado a la columna, el tamaño del lecho, y el flujo de alimentación. Las curvas de ruptura obtenidas en la remoción de contaminantes prioritarios del agua con columnas de adsorción de carbón activado y sus derivados usualmente presentan un comportamiento sigmoidal asimétrico, ver Figura 3.

El desarrollo de sistemas intensificados para procesos de adsorción dinámicos ha sido mayor en aplicaciones para fase gaseosa debido a que las

resistencias a la transferencia de masa son menores y las interacciones adsorbente – fluido son más efectivas. Para el caso de procesos en fase líquida, las contribuciones han sido muy limitadas. Las alternativas para mejorar el desempeño de procesos de adsorción en columnas empacadas con carbón activado se han centrado principalmente en modificar la configuración de la geometría del empaque. En particular, estudios recientes han demostrado que las columnas estratificadas son una opción para mejorar en forma sustancial el desempeño de carbones activados en columnas empacadas de lecho fijo [7]. En estas columnas, el carbón activado es empacado en función de su tamaño de partícula, generando capas (estratos) que por la diferencia de tamaños de partícula presentarán capacidades de adsorción distintas. Esta distribución favorece la adsorción del contaminante que atraviesa el lecho empacado y los resultados obtenidos en la remoción de algunos compuestos orgánicos empleando carbón activado muestran que esta configuración es prometedora para fines de intensificación.

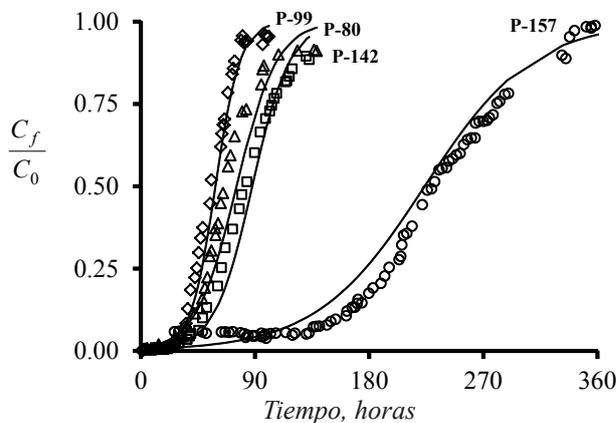


Figura 3. Curvas de ruptura para la remoción de fluoruros del agua empleando columnas empacadas de lecho fijo con carbón de hueso y agua de diferentes pozos de la Ciudad de Aguascalientes (México).

Figure 3. Breakthrough curves for fluoride removal from water using bone char packed-bed columns and ground water of different wells of Aguascalientes City (Mexico).

Por otra parte, otro de los retos que actualmente se presentan en la operación y diseño de columnas empacadas de lecho fijo comprenden la reducción

del tamaño del equipo para evitar la operación de varias columnas empacadas en serie. El desarrollo de configuraciones para reducir el tamaño de equipos de adsorción también debe favorecer las interacciones fluido – lecho de forma tal que las resistencias a la transferencia de masa sean significativamente menores aun operando con tiempos de contacto inferiores a las condiciones para alcanzar el equilibrio de adsorción. Los autores del presente trabajo recientemente han estudiado la aplicación de columnas con configuración helicoidal para la adsorción de metales pesados empleando carbón de hueso y los resultados indican que esta configuración es una alternativa para alcanzar este objetivo.

Los estudios de adsorción multicomponente con carbón activado bajo condiciones dinámicas también representan un área que debe ser analizada en forma más intensa. Si bien es cierto que los efectos de adsorción antagónicos, sinérgicos o de interacción que se presentan en proceso de adsorción por lotes prevalecen bajo condiciones dinámicas, las condiciones de operación del sistema continuo, en particular el régimen de flujo, tienen un impacto sustancial en su presencia y magnitud, ver Figura 4. Estos estudios toman mayor relevancia por su aporte a la generación de información experimental útil para el escalamiento del proceso con fluidos reales. Es importante resaltar que este tipo de estudios también implica el desarrollo de modelos para la correlación y predicción de las curvas de ruptura en sistemas multicomponentes. En general, se carece de modelos robustos y confiables que puedan ser utilizados para modelar los efectos sinérgicos, antagónicos o de no-interacción presentes en procesos de adsorción multicomponente en columnas empacadas de lecho fijo con carbón activado.

2.3 Optimización del ciclo de vida de los carbones activados

Los estudios de ciclo de vida para carbones activados destinados al tratamiento y purificación de agua son escasos dentro de la literatura [8]. Como se indicó, durante las últimas décadas se han desarrollado una gran diversidad de carbones activados con diferentes características y propiedades para la adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo,

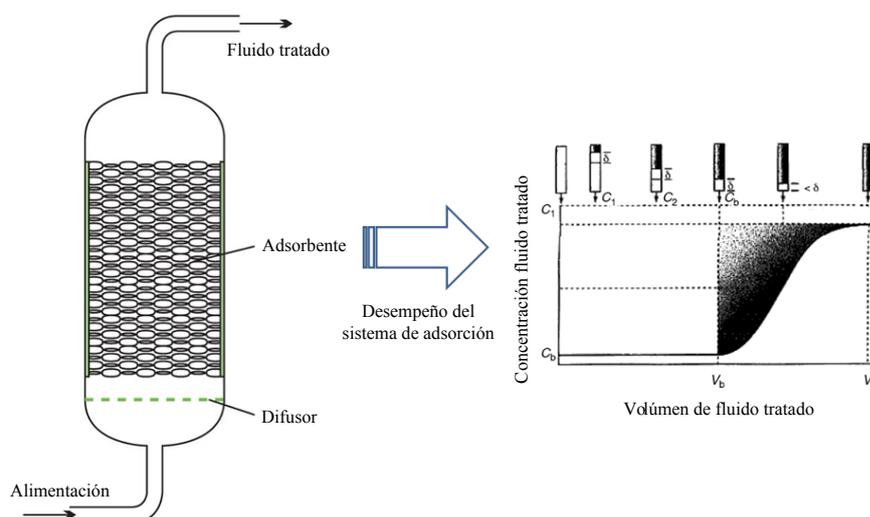


Figura 2. Ilustración de una columna empacada de lecho fijo y su desempeño en términos de la curva de ruptura.

Figure 2. Illustration of a packed-bed column and its performance via the breakthrough curve.

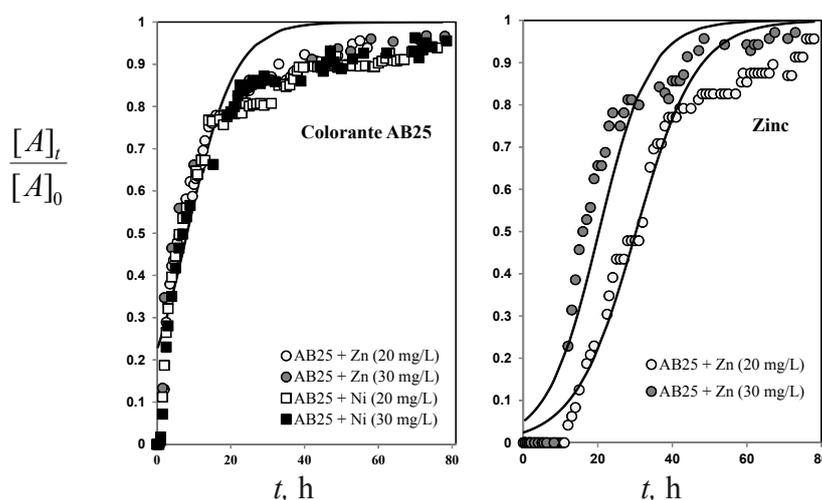


Figura 4. Adsorción multicomponente del colorante AB25 y iones de zinc en solución acuosa empleando columnas de lecho fijo empacadas con un carbón activado comercial. La presencia del ión metálico no afecta la adsorción del colorante mientras que éste tiene un efecto de adsorción sinérgico en la remoción del zinc.

Figure 4. Multicomponent adsorption of dye AB25 and zinc ions in aqueous solution using packed-bed columns with a commercial activated carbon. The presence of metallic ion does not impact the dye adsorption, while the dye has a synergic adsorption effect on zinc removal.

estos estudios se han centrado solamente en reportar las condiciones para la preparación del adsorbente a escala experimental y se desconoce si su producción a mayor escala es técnica y económicamente factible.

Las rutas para la síntesis de nuevos carbones activados deben considerar aspectos de disponibilidad y costo del precursor utilizado, consumos energéticos para la producción del mismo, costo y disponibilidad comercial de reactivos auxiliares empleados en los procesos de activación, impacto ambiental de las diferentes etapas involucradas en la preparación del adsorbente, mecanismos para la regeneración y reutilización del adsorbente así como estrategias para su disposición final. En general, se carece de estudios de ciclo de vida para una cantidad significativa de adsorbentes que han sido sintetizados y reportados en la literatura. Se desconoce si la implementación comercial e industrial de estos nuevos carbones activados es factible para resolver las problemáticas actuales asociadas al tratamiento y purificación de agua. Finalmente, uno de los aspectos relevantes a ser estudiados en el campo de los carbones activados corresponde a las estrategias para su regeneración. Esta etapa es fundamental para determinar la vida útil del carbón activado y el costo final del tratamiento o proceso donde se utilice. Es necesario realizar estudios sistematizados que permitan establecer procesos efectivos para la regeneración de carbones activados utilizados en el tratamiento y purificación de agua, incluyendo las alternativas y opciones para su correcta disposición final.

3. Conclusiones

La intensificación de procesos de adsorción es fundamental para el desarrollo de estrategias efectivas y de bajo costo para el tratamiento y purificación de agua y efluentes industriales. La síntesis de carbones activados con propiedades fisicoquímicas sobresalientes para la remoción de contaminantes acuosos ha sido una temática estudiada a profundidad. Sin embargo, se debe realizar investigación básica y aplicada en la adsorción multicomponente de contaminantes prioritarios del agua empleando carbones activados.

Este tipo de estudios debe comprender el desarrollo de configuraciones de operación alternativas para mejorar la efectividad de procesos bajo flujo continuo, estrategias para la regeneración del adsorbente y la determinación de ciclos de vida de los carbones activados disponibles. El grupo de investigación del Instituto Tecnológico de Aguascalientes está contribuyendo al desarrollo de estas líneas de trabajo dentro del área de adsorción.

4. Referencias

- [1] Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J. Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase. *Mater Res Soc Bull* 2001; 26: 890–894.
- [2] Guijarro-Aldaco A, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Montes-Morán MA, Mendoza-Castillo DI. Improving the adsorption of heavy metals from water using commercial carbons modified with egg shell wastes. *Ind Eng Chem Res* 2011; 50: 9354-9362.
- [3] Tovar-Gómez R, Rivera-Ramírez DA, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Durán-Valle CJ, Montes-Morán MA. Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ -modified carbon. *J Hazard Mater* 2012; 199-200:290-300.
- [4] Aguayo-Villarreal IA, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Tovar-Gómez R, Ramírez-López EM, Montes-Morán MA. Role of acid blue 25 dye as active site for the adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} using activated carbons. *Dyes Pigments* 2013; 96:459-466.
- [5] Monroy-Figueroa J, Mendoza-Castillo DI, Bonilla-Petriciolet A, Pérez-Cruz MA. Chemical modification of *Byrsonima Crassifolia* with citric acid for the competitive sorption of heavy metals from water. *Int J Environ Sci Tech* 2015: In Press.
- [6] Tovar-Gómez, Moreno-Virgen MR, Dena-Aguilar JA, Hernández-Montoya V, Bonilla-Petriciolet A, Montes-Morán MA. Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. *Chem Eng J* 2013; 228: 1098-1109.
- [7] Sze MFF, McKay G. Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns. *Water Res* 2012; 46: 700-710.
- [8] Hjalila K, Baccar R, Sarrá M, Gasol CM, Blánquez P. Environmental impact associated with activated carbon preparation from olive-waste cake via life cycle assessment. *J Environ Manage* 2013; 130:242-247.

Fabricación de carbón activado granular a partir de dos residuos agrícolas

Production of granular activated carbon from two agricultural wastes

V. Bello-Huitle, P. Fernández-Atenco, J.M. Ramos-Rodríguez Arana, R. Reyes-Mazzoco

Departamento de Ingeniería Química, de Alimentos y Ambiental. Universidad de las Américas, Puebla, Mexico.

Resumen

El uso de desechos de agricultura como materia prima para la producción de carbón activado granular (CAG) es un tema importante alrededor del mundo. La producción del CAG depende básicamente de la selección de la temperatura correcta de carbonización, la relación de activación (R), un agente ya sea físico o químico de activación y la materia prima seleccionada. En México existe abundancia de cáscaras de nuez de pecan (NP) y de castilla (NC) así como de huesos de capulín (HC), y por dicha razón hubo una motivación para la producción de CAG a partir de estos materiales. Se utilizó ácido fosfórico a distintas relaciones de activación y se midió la capacidad de adsorción de azul de metileno (AM) y fenol (F). Los CAG con más altos rendimientos y mayores capacidades de adsorción se obtuvieron con R=2. La isoterma de Langmuir ajustó los datos experimentales del equilibrio de adsorción. Las máximas capacidades de los CAG para adsorber AM aumentaron en el orden siguiente: NC-CAG (170 mg/g) < HC-CAG (322 mg/g) < NP-CAG (400 mg/g). La capacidad del NP-CAG se encuentra dentro de los valores más altos reportados en la literatura. Las imágenes SEM del NP-CAG revelaron un arreglo ordenado de macroporos tubulares y casi rectos con mesoporos abundantes dentro.

Abstract

The use of agricultural wastes as raw materials for the production of granular activated carbon (GAC) is an important topic worldwide. The production of GAC basically depends on the appropriate selection of carbonization temperature, activation ratio (R), a physical or chemical agent and the raw material chosen. In Mexico, there is abundance of pecan nutshells (PN), walnut shells (CN) and black cherry stones (BCS), and this is the motivation for producing GAC from these materials. Phosphoric acid was used at several activation ratios, and the adsorption capacity of the CAGs towards methylene blue (MB) and phenol (PH) was measured. The highest yield percentages of GAC and the maximum adsorption capacity were obtained at R=2. The Langmuir isotherm fitted the adsorption equilibrium data. The maximum adsorption capacity of the GACs towards MB increased in the following order: CN-GAC (170 mg/g) < BCS-GAC (322 mg/g) < PN-GAC (400 mg/g). The adsorption capacity of PN is among the highest values reported in the literature. The SEM images of PN-GAC revealed an ordered arrangement of nearly straight and tubular macropores with abundant mesopores inside.

1. Introducción

La cáscara de nuez de pecan (NP; *Carya illinoensis*) y nuez de castilla (NC; *Juglans regia*), así como los huesos de capulín (HC; *Prunus Serotina*), son materias primas adecuadas para la producción de

carbón activado granular (CAG) debido a que las cáscaras de nuez pesan aproximadamente el 50% de la fruta. En el estado de Puebla, México, solamente durante el 2007 se generaron 442 toneladas de NC y 1,768 toneladas de NP. El primer productor de NP es Estados Unidos (con más de 100,000 toneladas producidas anualmente) seguido por México. Por otro lado, las nueces de castilla son exclusivamente producidas en el estado de Puebla, México, con una producción anual por encima de las 1,000 toneladas [1].

Existen diferentes tipos de subproductos agrícolas que han sido usados para la producción en laboratorios o a niveles industriales de CAG. Cáscara de coco [2], aserrín de palma [3], musgo, tallos de orégano [4], semillas de girasol [5], huesos de aceitunas, cáscaras de maíz [6], pulpa de manzana [7], raíces de lavanda [8], sorgo [9], y cáscaras de pistache [10] son algunos ejemplos. Inclusive existen desechos tales como lodo activado [11] y estiércol de pavo [12] que han sido procesados en un esfuerzo para producir CAG. Todos estos materiales ofrecen una alternativa al carbón mineral o carbón bituminoso, la materia prima más típica y demandada en la producción de CAG. La abundancia de estos recursos alrededor del mundo puede transformar un subproducto en una materia prima valiosa con beneficios potencialmente altos. Bambú en Malasia [13], huesos de cereza europea en España [14], y huesos de dátil en Arabia Saudita [15] son ejemplos de materia prima accesible y de bajo costo para la producción de Carbón Activado (CA) de alta calidad. Además de las ventajas económicas sobre el carbón mineral o carbón bituminoso, los desechos agrícolas (DA) pueden ser procesados a temperaturas por debajo de los 600°C, mientras que el carbón ordinario produce mejores rendimientos a temperaturas por encima de los 800°C [16].

Los usos y aplicaciones para el CAG incluyen la eliminación de olor y decoloración de fluidos, retención de sustancias metálicas tóxicas [17,18] retención de oro en soluciones de bromuro de oro [19], filtros de ventilación, regeneración de solvente, e incluso soporte del catalizador para el HgCl₂ líquido [20]. La demanda del CAG como purificador de agua ha incrementado notablemente debido a su uso en el tratamiento terciario de aguas residuales. El uso de columnas de CAG para el pre-tratamiento de agua en el proceso de desalinización puede llegar a minimizar los costos de la osmosis inversa por la adsorción de materia orgánica suspendida y soluble [21].

La experimentación y desarrollo del CAG basado en los DA mencionados anteriormente, se ha llevado a cabo usando activadores químicos tales como KOH, ZnCl₂, H₂SO₄, H₃PO₄ y CO₂. El vapor de agua y otros gases también, han sido usados como activadores físicos. Este tratamiento de la materia prima antes de

la pirólisis crea macroporos, mesoporos y microporos dentro y fuera de la superficie sólida. Sin embargo, un tratamiento ácido mejora la calidad final del CAG al introducir en la estructura de la superficie iones como cloruros, sulfatos y fosfatos (dependiendo del ácido usado), produciendo un CAG capaz de intercambiar iones [22]. Se ha sugerido que el H_3PO_4 produce una mejor modificación a la estructura botánica que otros ácidos. Dichas modificaciones son tanto físicas como químicas e incluyen penetración, hinchazón y disolución parcial de biomasa disponible, división de enlaces y establecimiento de nuevos polímeros resistentes al calor [23,24]. Este ácido también actúa como estabilizador para prevenir el colapso de la materia prima, restringiendo la formación de alquitrán y garantizando la creación de macroporos que transportan el fluido y, mesoporos y microporos donde ocurre la adsorción [25].

La calidad del CAG se puede medir por el área superficial, la granulometría, el tipo de poro predominante y los indicadores de adsorción, entre otros. Los factores más importantes para determinar la calidad del CAG son el tiempo de carbonización, la temperatura de carbonización y la relación de activación (R), la cual es el cociente de la masa del activador entre la materia prima. El activador interviene en las reacciones químicas de pirólisis, principalmente como agente deshidratante. La relación de activación determina la porosidad del producto mientras que la temperatura de pirólisis determina el grado de carbonización. Entre más grande sea el valor de R, mayor es la relación que se obtiene entre macroporos y microporos [7].

En este trabajo se propone el uso de NP, NC y HC como materia prima para la producción del CAG mediante la activación con ácido fosfórico para mejorar la capacidad de adsorción. En base al rendimiento final se estudiaron los efectos de las condiciones de preparación, y la capacidad de adsorción fue medida mediante isothermas de adsorción de azul de metileno (AM) y fenol (F).

2 Metodología

2.1 Preparación de la fruta

Las dos mitades del hueso de capulín, así como las cáscaras de nuez, fueron lavadas con agua de la llave para eliminar cualquier residuo o material extraño, y secadas en una estufa a 110 °C. Las cáscaras de las nueces fueron parcialmente trituradas para facilitar el manejo durante el proceso subsecuente.

2.2 Impregnación y activación

La cantidad de ácido fosfórico (CAS 7664-38-2; Sigma-Aldrich 7664-38-2), fue disuelta en 25 mL de agua destilada. Esta solución fue mezclada con la materia prima (PN, CN o HC) limpia y seca en frascos de 250 mL. Dichos frascos fueron calentados a 85 °C y mezclados a 150 rpm por un periodo de 4 horas para aumentar la penetración del ácido. Después de eliminar el exceso de líquido, la mezcla heterogénea fue calentada a 110 °C para eliminar la humedad.

2.3 Pirólisis

Para todas las pruebas el tiempo de carbonización se mantuvo a temperatura máxima constante durante 3 horas, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. Al finalizar el proceso de pirólisis, las

muestras fueron enfriadas a 100 °C y puestas en un desecador.

2.4 Lavado y empaçado

El ácido activador fue completamente removido del CAG usando agua destilada. Las muestras fueron lavadas con agua hirviendo, seguidas de agua fría, hasta que se alcanzó un pH de 6.0. El CAG se secó durante 12 horas a 110 °C y empaçado en bolsas selladas para las siguientes mediciones.

2.5 Determinación de la isoterma de adsorción con el AM (CAS 61-73-4; Sigma-Aldrich 7220-79-3) y F (CAS 108-95-2; Sigma-Aldrich 108-95-2)

Un total de 0.100 g de CAG en un intervalo entre 8-18 de malla fue medido y mezclado en frascos de 250 mL con diferentes volúmenes de solución de AM (1000 ppm). Para las isothermas de fenol (F), 0.015 g de CAG en un intervalo de 16-30 de malla fue medido y mezclado con diferentes volúmenes de una solución de F (500 ppm). Todos los frascos con pH de 7.0 fueron cubiertos y se dejaron agitar a 125 rpm (nueces) y 150 rpm (huesos de capulín) y se mantuvieron a 20°C por un periodo de 72 horas.

La concentración de equilibrio, C_e , para cada sustancia fue determinado con un espectrofotómetro UV/V (HACH DR/4000U, 265 nm para F y 665 nm para AM). La cantidad adsorbida en el equilibrio, q_e , se calculó realizando un balance de masa.

3. Resultados

3.1 Rendimiento de pirólisis

El rendimiento de pirólisis es definido como la masa del CAG obtenido por la masa de la materia prima. La Tabla 1 muestra los porcentajes de rendimiento calculados a diferentes proporciones de activación para NP, NC y HC sin una relación lineal. En los rendimientos del HC-CAG, se puede observar que el rendimiento de pirólisis disminuye cuando T se eleva por encima de los 550 °C.

3.2 Caracterización del CAG

Las isothermas de Langmuir y de Freundlich se ajustaron en forma lineal a los datos experimentales del equilibrio de adsorción. Las características esenciales de la isoterma de Langmuir fueron expresadas en términos del factor de separación sin dimensiones, $R_L = 1/(1 + K_L C_0)$, con C_0 , la concentración inicial máxima, y K_L la tasa de adsorción constante en el modelo de Langmuir. Este parámetro indica que la adsorción no es favorable para $R_L > 1$, es lineal para $R_L = 1$, favorece al CAG para $0 < R_L < 1$; y es irreversible para $R_L = 0$ [5,13].

3.3 Pruebas de los modelos de isothermas de adsorción

La información experimental obtenida de la determinación de las isothermas de adsorción muestra que los tipos de CAG conducen a la isoterma del Tipo I, de acuerdo a la clasificación de Brunauer, como se muestra en la Figura 1.

El modelo de Langmuir ajusto los datos de equilibrio de adsorción lo que indica que dicho CAG no va a desorber abruptamente moléculas de substrato si la concentración de fluido que lo rodea cambia repentinamente, lo que refleja adsorción más favorable [26].

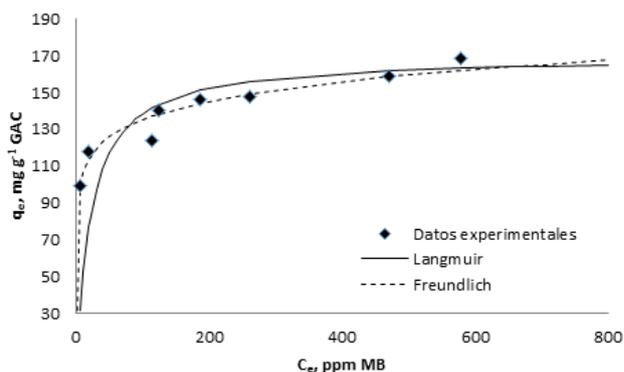


Figura 1. Isotherma de adsorción de AM en el CAG preparado con R= 2 y NC.

Figure 1. Adsorption isotherm of MB on GAC prepared at R=2 y CN.

El PN-CAG presentó mejores capacidades que el proveniente de las nueces de castilla y los huesos de capulín para las relaciones de activación (Rs) probadas para la activación del carbón. El valor del q_{max} para el AM del NP-CAG es ligeramente más grande que el del HC-CAG y dos veces más grande que el NC-CAG. El q_{max} para el F sobre el NP-CAG es ligeramente más grande que el del HC-CAG y tres veces más grande que el del NC-CAG. La Tabla 2 también muestra que todos los CAG producidos presentan una afinidad más grande hacia el AM que hacia el F. Esta evidencia indica la presencia de una cantidad y densidad más grande de macroporos que

de microporos o mesoporos y la capacidad que tiene el CAG para adsorber moléculas del mismo peso y tamaño molecular como el AM.

En la Tabla 3, una comparación de los resultados obtenidos con CAG producidos a partir de otros DA muestra que la capacidad del NP-CAG iguala o sobrepasa a las de los demás. La comparación del CAG basado en la capacidad de adsorción está relacionada al ASTM D 3860-98 [27]. Se muestra que la información de adsorción para el NP-CAG con R=2 tiene valores similares a los parámetros de adsorción para el CAG producido de bambú. La capacidad y fuerza de adsorción son similares y entre las más altas encontradas en CAG de DA [28].

La Tabla 3 también muestra la comparación con información reportada de adsorción del F. El NP-CAG tuvo el valor más alto de q_{max} y un valor intermedio de R_L , lo que implica que tanto alta capacidad de adsorción como retención reversible hacen el CAG adecuado para el tratamiento terciario de aguas residuales.

3.4 Imágenes SEM del CAG

En la muestra de control de las NP y HC, la superficie presenta una importante concentración de poros diminutos. Los sólidos tienen grietas y poros de un diámetro aproximado de 10 μm para las NP y de 20 μm para los huesos de capulín.

Cuando se examinaron las imágenes SEM del CAG,

Tabla 1. Porcentajes de rendimiento para NC y NP a T = 500 °C, y con HC a varias temperaturas.

Table 1. Yields percentages for NC and NP at T = 500 °C, and for HC at various temperatures.

R	NC, %	NP, %	HC, %		
			500 °C	550 °C	600 °C
0.5	29.2	41.3	53%	52%	36%
1	41.3	43.6	48%	46%	33%
1.5	47.4	50.8	45%	42%	32%
2	17.62	70.5			

Tabla 2. Parámetros de la isoterma de Langmuir para la adsorción de AM y F en NC-CAG y NP-CAG.

Table 2. Parameters of Langmuir isotherm for the adsorption of MB and P on NC-CAG and NP-CAG.

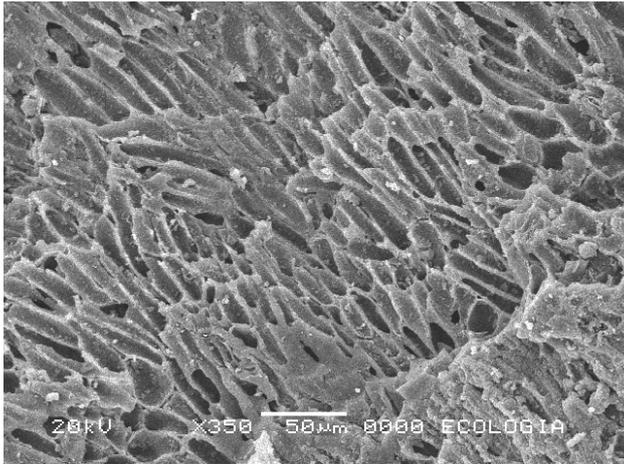
AM	q_{max}	K_L	R_L	R^2	F	q_{max}	K_L	R_L	R^2
NC, R2	169.5	0.045	0.022	0.995	NC, R2	53.2	0.023	0.08	0.962
NC, R1	140.8	0.067	0.015	0.988	NC, R1.5	53.2	0.018	0.1	0.964
NP, R2	400	0.625	0.004	0.999	NP, R1.5	103.1	0.005	0.289	0.933
NP, R1.5	333	0.002	0.398	0.921	NP, R2	158.7	0.006	0.251	0.987

Tabla 3. Constantes de la isoterma de Langmuir para la adsorción de AM sobre CAG producido de diferentes DA.

Table 3. Langmuir constants for the adsorption of MB on GAC produced from different DA.

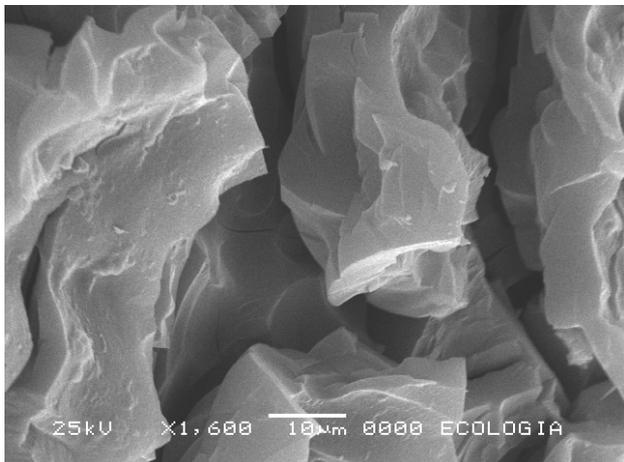
Materia prima	Cáscara de semilla de girasol [29]	Bambú [13]	Tallos de orégano [4]	Aserrín [30]	HC-CAG	NP-CAG
q_{max} , mg/g	16.43	454.2	285.7	149.3	133.3	400
K_L , L/mg	1.15	0.0518	0.686	0.16	0.0086	0.625
R_L	0.05	0.004	0.005	0.04	0.47	0.004

se observó porosidad a una escala de 10 μm , para el NP-CAG con R=2 y R=1, como se muestra en las Imágenes 1 y 2. Estos poros son responsables de reducir la resistencia de transferencia de masa para la adsorción [31,32]. Sobre la superficie exterior áspera del CA, se pueden observar poros de 10 μm . Esta evidencia confirma que esta muestra de CAG contiene una gran cantidad de macroporos cilíndricos casi rectos. Este CAG es recomendado para adsorber moléculas que tienen gran peso molecular, tales como moléculas de anillo múltiple, AM, (> 128 amu), y moléculas de peso intermedio, tal como el F u otras moléculas orgánicas de un solo anillo (78-128 amu).



Imágen 1. Porosidad superficial del NP-CAG.

Image 1. Surface porosity of PN-GAC



Imágen 2. Porosidad interna del NP-CAG.

Image 2. Internal porosity of PN-GAC

Las muestras de NP-CAG y HC-CAG muestran una porosidad estructurada y grafitica. Se detectaron conductos de aproximadamente 10 μm de longitud y poros muy pequeños. Los poros están alineados, y casi no hay espacio entre ellos, incrementando significativamente su densidad. Con la ayuda de las imágenes y las isotermas de adsorción, es posible entender el comportamiento de adsorción del NP-CAG y HC-CAG bajo diferentes condiciones. Se fabricó CAG con alta capacidad de adsorción y superficie homogénea.

4. Conclusiones

Se produjeron carbones activados de las cáscaras de nuez de pecan y castilla, y de los huesos de capulín cuyos porcentajes de rendimiento más altos

fueron del 52 %, 70 % y 48 %, respectivamente, con un factor de impregnación de 2 g de ácido fosfórico por gramo de materia prima.

Las isotermas de adsorción de AM y F para las muestras de CAG se ajustaron mejor al modelo de Langmuir. Las capacidades de NP-CAG y HC-CAG para adsorber AM y F estuvieron entre las más altas producidas por diferentes DA.

La estructura del poro observada mediante imágenes SEM explica una adsorción más alta para AM debido a la densidad de los macroporos y mesoporos en la superficie del CA.

5. Referencias bibliográficas

[1] USDA, 1997, <http://www.ers.usda.gov/briefing/FruitandTreeNuts/fruitnutpdf/nutprodtrade.pdf>, Accedido en Mayo 25 del 2014.

[2] Azevedo DCS, Araujo, JCS, Basto-Neto M., Torres AEB, Jaguaribe EF, Cavalcante CL. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007; 100:361-364.

[3] Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresour. Technol.* 2001; 80:87-89.

[4] Timur S. Oreganum Stalks by Chemical Activation. *Energy Fuels* 2002; 20: 2636-2641.

[5] Karagöz S, Tay T, Ucar S, Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresour. Technol.* 2008; 14:6214-6222.

[6] Tsai WT, Chang CY, Wang SY, Chang CF, Chien SF, Sun HF. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂. *Bioresour. Technol.* 2001; 78:203-208.

[7] Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascon JMD. Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2002; 63:283-301.

[8] Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J. Hazard. Mater.* 2009; 165:1029-1039.

[9] Yulu D, Walawenderand L. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresour. Technol.* 2002; 81:45-52.

[10] Lua AC, Yang T, Guo J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004; 72:279-287.

[11] Al-Qodah Z, Shawabkah R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Braz. J. Chem. Eng.* 2009; 26:10-15.

[12] Lima I, Marshall E. Utilization of turkey manure as granular activated carbon: Physical, chemical and adsorptive properties. *Waste Manage.* 2005; 25:726-732.

[13] Hameed BH, Din ATM, Ahmad AL. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 2007; 141:819-825.

[14] Olivares-Marin M, Fernandez-Gonzalez C, Macias-Garcia A, Gomez-Serrano V. Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid. *Energy Fuels* 2007; 21:2942-2949.

[15] Alhamed Y. Activated carbon from dates stones by ZnCl₂ activation. *Eng Sci.* 2006; 17:75-100.

[16] Nowicki P, Pietrzak R, Wachowska H. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons. *Fuel* 2008; 87:2037-2040.

- [17] Srivastava VC, Mall ID, Mishra IM. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: Study of sorption behavior through characterization and kinetics. *Chem. Eng. Process* 2008; 47:1269-1280.
- [18] Jusoh A, Shiung L, Ali N, Noor M. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination* 2007; 206:9-16.
- [19] Pesic B, Storhok V. Adsorption of gold on activated carbon in bromide solutions. *Metall. Mat. Trans. B* 1992; 23:104-122.
- [20] Kai K, Kato Y, Imada N. Catalyst for oxidizing mercury metal and exhaust gas purifying, 2009. <http://www.faqs.org/patents/app/20090053121>.
- [21] Guy-Reznik S, Katz I, Dosoretz CG. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents. *Water Resour.* 2008; 42, 1595-605.
- [22] Cañizares P, Carmona M, Baraza O, Delgado A, Rodrigo MA. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *J. Hazard. Mater.* 2006; 131:243-248.
- [23] Girgis BS, El-Hendawy A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous Mesoporous Mater.* 2002; 52:105-117.
- [24] El-Qada EN, Allen SJ, Walker GM. Influence of preparation conditions on the characteristics of activated carbons produced in laboratory and pilot scale systems. *Chem. Eng. J.* 2008; 142:1-13.
- [25] Ahmadpour A, King BA, Do DD. Comparison of equilibria and kinetics of high surface area activated carbon produced from different precursors and by different chemical treatments. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998; 37:1329-1334.
- [26] Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 2010; 156:2-10.
- [27] ASTM (2006). Standards on Activated Carbon, Segunda edición.
- [28] Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes Pigments* 2001; 51:25-40.
- [29] Thinakaran N, Baskaralingam P, Pulikesi M, Panneerselvam P, Sivanesan S. Removal of acid violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *J.Hazard. Mater.* 2008; 151:316-322.
- [30] Lam MK, Zakaria R. Production of activated carbon from sawdust using fluidized bed reactor, International Conference on Environment. 2010; http://eprints.usm.my/13227/1/production_of_activated.pdf , Accedido en Mayo 28.
- [31] Gleisy L, Matta I, Dornelas B, Lambrecht R, Antonio da Silva E. Dynamic isotherms of dye in activated carbon. *Mat. Res.* 2008; 11:15-90.
- [32] Simpson D. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Resour.* 2008; 42:2839-2848.

RESEÑA. Los materiales de carbono capturan 2 millones de euros

Nuestra colega Conchi O. Ania, del Instituto Nacional del Carbón INCAR-CSIC, ha obtenido recientemente una de las prestigiosas Consolidated Grants del European Research Council. Esta ayuda, que se concede a investigadores de excelencia por un periodo de 5 años, y cuya cuantía alcanza los 2 millones de euros, le permitirá desarrollar un proyecto innovador denominado PHOROSOL que busca llevar a cabo reacciones fotoquímicas en espacios nanoconfinados para diversas aplicaciones tecnológicas relacionadas con procesos de aprovechamiento y conversión de energía solar.

El proyecto se centra en explorar la respuesta fotoquímica de materiales de carbono nanoporosos de características moduladas en dos niveles -control de porosidad a escala nanométrica y funcionalización superficial-, con el objeto de aplicar estos materiales en campos multidisciplinares diversos que permitan por ejemplo mejorar la selectividad hacia la detección de determinadas moléculas o la eficiencia de reacciones químicas para mejorar el aprovechamiento de la luz solar. La versatilidad de los materiales de carbono nanoporosos con redes porosas capaces de actuar como nanoreactores (confinamiento controlado) y con actividad fotoquímica definida por la presencia de grupos cromóforos ofrece nuevas perspectivas en las áreas del aprovechamiento y la conversión de energía solar y fotoquímica aplicada.

Así, el conocimiento de interfases sólido/luz/molécula en espacios confinados es la clave para el éxito de la integración de las reacciones fotoquímica en materiales de carbono nanoestructurados en diversas aplicaciones. A modo de ejemplo se propone el diseño de materiales de carbono porosos fotoactivos y espacialmente organizados con elevada movilidad electrónica que incorporan grupos cromóforos en su red porosa multimodal. De esta manera se consigue mejorar la difusión de especies en el entramado poroso, consiguiendo obtener materiales con selectividad y sensibilidad mejoradas, y respuesta más rápida.

Desde aquí nuestra más sincera enhorabuena a la Dra. Ania por este nuevo éxito profesional.



Socios protectores del Grupo Español del carbón
