



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**DESARROLLO DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE DESECHOS
AGROINDUSTRIALES CON APLICACIÓN EN ADSORCIÓN DE
ARSÉNICO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
INGENIERA CIVIL QUÍMICA E INGENIERA CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA**

BÁRBARA DANIELA GONZÁLEZ NAVARRETE

PROFESOR GUÍA:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

ANDREINA GARCÍA GONZÁLEZ

FELIPE DÍAZ ALVARADO

Este trabajo ha sido financiado por FONDEF

SANTIAGO DE CHILE

2017

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: Ingeniera Civil Química
e Ingeniera Civil en Biotecnología
POR: Bárbara Daniela González Navarrete
FECHA: junio de 2017
PROFESOR GUÍA: Francisco Gracia Caroca

DESARROLLO DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES CON APLICACIÓN EN ADSORCIÓN DE ARSÉNICO

El agua es un recurso básico para el desarrollo de la vida y su escases y contaminación es un problema a nivel mundial. En especial, el arsénico, un contaminante altamente toxico a su consumo, abarca el interés científico por desarrollar nuevas tecnologías de bajo costo, alta eficiencia, simples de operar y con bajo impacto ambiental. La propuesta de este trabajo, se basa en el desarrollo de adsorbentes de arsénico, basados en carbón activado(CA) sintetizado a partir de residuos agroindustriales.

La síntesis de CA se realizó a partir de dos precursores, aserrín de pino y cascara de arroz síntesis, bajo métodos de activaciones físicas, bajo flujo de N_2 y CO_2 , y activaciones químicas por impregnación de $ZnCl_2$ y H_3PO_4 . Y posteriormente, fueron modificados con hierro por un método hidrotermal con microondas, con o sin etapa previa de oxidación con $KMnO_4$. Los precursores y CA fueron caracterizados por análisis próximo, contenido de cenizas, espectroscopia infrarroja, pH superficial (pH_{PZC}), área superficial BET y difracción de rayos X (XRD). Adicionalmente, se les realizó pruebas de adsorción de As(V) a diferentes condiciones de pH.

El estudio sobre los precursores, arrojo un alto nivel de cenizas en la cascara de arroz, por lo que se seleccionó el aserrín de pino, en base a su alta pureza. Los CA físicas exhibieron grupos funcionales básicos (cetonas, quinonas) y pH_{PZC} entre 7,8 y 9,5, mientras que, los CA químicos, grupos ácidos (lactonas y ác. carboxílicos) con pH_{PZC} entre 3,0 y 6,8. Se seleccionó la activación física con CO_2 y química con $ZnCl_2$, basado en sus pH_{PZC} . Los carbones CAP- CO_2 y CAP-Zn mostraron bajos niveles de adsorción, por lo que se mejoraron bajo el método de impregnación de hierro, metal que tiene gran afinidad por el arsénico.

Los carbones oxidados e impregnados, mostraron una mayor remoción de As(V), debido a que la oxidación propicia el desarrollo de grupos carboxílicos y fenólicos que favorecen una mayor dispersión y deposición de hierro. El análisis XRD de los carbones oxidados mostraron dos fases cristalinas, β -FeOOH y Fe_3O_4 , ambas capaces de adsorber arsénico. En las pruebas de adsorción el CAP- CO_2 -Oxi-Fe, mostró niveles de adsorción de 4,5 mg/g, en un rango de pH entre 4 y 7, y bajo a 3,55 mg/g para pH 9. Mientras que el CAP-Zn-Oxi-Fe no mostró adsorción. Esto se debió principalmente a la importancia del pH_{PZC} , sobre la adsorción de arsénico. Finalmente, se logró desarrollar un carbón físico con hierro de capaz de remover As(V), en un amplio rango de pH, el CAP- CO_2 -Oxi-Fe.

*A mi familia, y a todos aquellos
que creyeron en mis capacidades.*

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo 1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 El Problema del Arsénico a Nivel Mundial	2
1.2 La Presencia de Arsénico en Chile	3
1.3 Antecedentes Generales	5
1.3.1 Técnicas para la remoción de arsénico	5
1.3.2 Estado del Arte del Carbón Activado	10
1.4 Motivación del Proyecto.....	14
1.5 Descripción del Proyecto.....	14
Capítulo 2.- MARCO TEÓRICO	15
2.1 El Arsénico	15
2.1.1 Especiación del Arsénico en Agua.....	16
2.1.2 Toxicidad del Arsénico	17
2.2 El Carbón Activado	18
2.2.1 Estructura del Carbón activado	18
2.2.2 Composición Química	19
2.3 Precursores para el Carbón Activado	21
2.3.1 Propiedades de un Precursor	22
2.3.2 Selección de Precursores.....	23
2.4 Métodos de Activación del Carbón Activado.....	25
2.4.1 Activación Física.....	25
2.4.2 Activación Química	27
2.5 Proceso de Adsorción	28
2.5.1 Isotermas de Adsorción	29
Capítulo 3.- OBJETIVOS Y LIMITACIONES.....	35
3.1 Objetivo General	35
3.2 Objetivos Específicos	35
3.3 Limitaciones	35
Capítulo 4.- FASE EXPERIMENTAL	37
4.1 Preparación y Análisis Próximos de los Precursores	37
4.1.1 Triturado y Tamizado.....	37

4.1.2	Análisis Próximo.....	38
4.2	Síntesis de Carbones Activados	39
	El sistema utilizado para la activación de carbones consta de	40
4.2.1	Activación física bajo flujo de CO ₂ y/o N ₂	41
4.2.2	Activación Química con ZnCl ₂ y H ₃ PO ₄	42
4.3	Método de impregnación del Hierro.....	43
4.4	Caracterización Carbones Activados	44
4.4.1	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	44
4.4.2	Área superficial BET	45
4.4.3	pH superficial (pH _{PZC} , Método pH variable).....	45
4.4.4	Difracción de Rayos X (XRD).	45
4.5	Cinéticas de Adsorción de Arsénico	46
4.6	Método Colorimétrico de medición de As(V)	46
4.6.1	Protocolo de preparación de muestras	46
4.6.2	Curva de calibración	48
Capítulo 5.-	RESULTADOS Y DISCUSIONES	51
5.1	Síntesis y Caracterización de los Carbones Activados	51
5.1.1	Caracterización de precursores	51
5.1.2	Caracterización y selección de Carbones activados	55
5.1.3	Adsorción de arsénico en carbones seleccionados.....	70
5.2	Modificación del carbón activado: Impregnación con Hierro.....	72
5.2.1	Caracterización de los Carbones modificados	72
5.2.2	Adsorción de arsénicos en carbones modificados con hierro	78
Capítulo 6.-	CONCLUSIONES	83
	BIBLIOGRAFÍA.....	87

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. MODELO GLOBAL DE PROBABILIDADES DE ENCONTRAR CONTAMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS. A) EN CONDICIONES REDUCTORAS Y B) EN CONDICIONES OXIDANTES [8].	2
FIGURA 2. TÉCNICAS TRADICIONALES UTILIZADAS PARA LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO.	5
FIGURA 3. DIAGRAMA EP-PH PARA ESPECIES ACUOSAS DEL ARSÉNICO EN EL SISTEMA AS-O ₂ -H ₂ O A 25°C Y 1 BAR [30].	16
FIGURA 4. ESPECIACIÓN DEL (A) ARSENITO Y DEL (B) ARSENIATO EN FUNCIÓN DEL PH [30].	17
FIGURA 5. ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL (A) ARREGLO ESTRUCTURAL DE LAS CAPAS PLANAS DEL GRAFITO, (B) ESTRUCTURA PROPUESTA DE LAS CAPAS DEL CARBÓN ACTIVADO.	18
FIGURA 6. REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA DEL CA Y SU RAMIFICACIÓN DE POROS	19
FIGURA 7. GRUPOS OXIGENADOS EN LA SUPERFICIE DE UN CARBÓN ACTIVO [45].	20
FIGURA 8. ESQUEMATIZACIÓN DE LA PROTONACIÓN Y DESPROTONACIÓN DE LOS GRUPOS OXIGENADOS DEL CA EN MEDIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS RESPECTIVAMENTE.	21
FIGURA 9. TIPOS DE ISOTERMAS EN UN SISTEMA SÓLIDO-GAS DE ACUERDO A LA CLASIFICACIÓN IUPAC.	29
FIGURA 10. ESQUEMA PROCESO DE PREPARACIÓN Y ANÁLISIS PRÓXIMO DEL PRECURSOR.	37
FIGURA 11. ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL PLAN DE SÍNTESIS DE CARBONES ACTIVADOS.	40
FIGURA 12. ESQUEMA DEL SISTEMA UTILIZADO PARA REALIZAR LA ACTIVACIÓN DE CARBONES.	40
FIGURA 13. PROGRAMACIÓN DEL HORNO SEGÚN SUS VARIABLES TIEMPO/TEMPERATURA PARA EL CASO DE LA ACTIVACIÓN CON CO ₂ .	41
FIGURA 14. DIAGRAMA DEL PROCESO DE IMPREGNACIÓN CON HIERRO PROPUESTO POR YÜRÜM ET AL. [23]	43
FIGURA 15. ESQUEMA DEL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN DE HIERRO	44
FIGURA 16. ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO DE LA MEDICIÓN DE AS(V).	48
FIGURA 17. CUADRO RESUMEN DE LAS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS ACTIVACIONES FÍSICAS Y QUÍMICAS.	61
FIGURA 18. REPRESENTACIÓN DE LA CARGA SUPERFICIAL SEGÚN EL PH DEL MEDIO, PARA LOS CARBONES CAP-N ₂ (AZUL) Y CAP-CO ₂ (ROJO).	66

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS Y NÚMERO APROXIMADO DE POBLACIÓN AFECTADA NIVEL MUNDIAL [8].	3
TABLA 2. CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO TOTAL EN DIFERENTES LOCALIDADES DE LA REGIÓN DE ARICA Y PARINACOTA [7].	4
TABLA 3. CONCENTRACIONES DE ARSÉNICO TOTAL Y PH EN AGUAS DE LOS RÍOS DE LA REGIÓN DE ATACAMA [7].	4
TABLA 4. MÁXIMA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (Q_m) PARA REMOCIÓN DE AS(V) DE SOLUCIONES ACUOSAS [11].	9
TABLA 5. PROPIEDADES DE PRECURSORES DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO [39].	22
TABLA 6. ANÁLISIS PRÓXIMO DE LOS PRECURSORES AGROINDUSTRIALES SELECCIONADOS PARA SINTETIZAR CARBÓN ACTIVADO.	51
TABLA 7. ESPECTROSCOPIA ATÓMICA (ICP) DE LAS CENIZAS DE LOS PRECURSORES DE PINO Y ARROZ, ENFOCADA EN LOS ELEMENTOS DE ALUMINIO, HIERRO, MAGNESIO, CALCIO, POTASIO Y ARSÉNICO.	53
TABLA 8. RENDIMIENTO DE LAS SÍNTESIS FÍSICAS Y QUÍMICAS EN LOS PRECURSORES DE PINO Y ARROZ, PARA SÍNTESIS CON MASA INICIAL DE 5 GR.	55
TABLA 9. PH SUPERFICIAL OBTENIDO POR EL MÉTODO DE DRIFT PARA LOS CARBONES FÍSICOS Y QUÍMICOS, PARA LOS PRECURSORES DE PINO Y ARROZ.	62
TABLA 10. RESUMEN DEL ANÁLISIS DE QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS CARBONES FÍSICOS Y QUÍMICOS A PARTIR DE PINO Y ARROZ. SEÑAL: (✖) NULA, (✓) BAJA, (✓✓) MEDIA, (✓✓✓) ALTA.	63
TABLA 11. ESTUDIO DE TEMPERATURAS VERSUS ÁREA SUPERFICIAL REALIZADO POR CORDERO ET AL. TABLA ADAPTADA [16].	67
TABLA 12. ESTUDIO DE RADIOS DE IMPREGNACIÓN VERSUS ÁREA SUPERFICIAL REALIZADO POR CORDERO ET AL. TABLA ADAPTADA [19].	68
TABLA 13. ÁREA SUPERFICIAL BET DE LOS CARBONES CAP-CO ₂ Y CAP-ZN.	69

TABLA 14. PORCENTAJE DE ADSORCIÓN DE As(V), A PARTIR DE UNA SOLUCIÓN DE 5.000 MG/L CON 1 G/L DE CARBÓN ACTIVADO.....	71
TABLA 15. ÁREAS SUPERFICIALES BET OBTENIDAS PARA LOS CARBONES MODIFICADO CON O SIN OXIDAR.....	74
TABLA 16. PH SUPERFICIAL DE LOS CARBONES OXIDADO E IMPREGNADOS.	77
TABLA 17. PORCENTAJES DE ADSORCIÓN DE As(V) DE LOS CARBONES SIN OXIDAR Y OXIDADOS, DE UNA SOLUCIÓN INICIAL DE 5.000 MG/L, CON 1 G/L DE CA.	79
TABLA 18. PORCENTAJES DE ADSORCIÓN DE As(V) DE LOS CARBONES OXIDADOS A DIFERENTES PH, DE UNA SOLUCIÓN INICIAL DE 5.000 MG/L, CON 1 G/L DE CA.....	81

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL MÉTODO COLORIMÉTRICO.	48
GRÁFICO 2. ESPECTROSCOPIA FTIR DE LOS PRECURSORES DE PINO Y ARROZ.	54
GRÁFICO 3. COMPARACIÓN ESPECTROS FTIR CARBONES FÍSICOS. LA CURVA GRIS CORRESPONDE AL ESPECTRO DEL PRECURSOR EN CUESTIÓN.	57
GRÁFICO 4. COMPARACIÓN ESPECTROS FTIR CARBONES QUÍMICOS. LA CURVA GRIS CORRESPONDE AL ESPECTRO DEL PRECURSOR EN CUESTIÓN.	59
GRÁFICO 5. MÉTODO DE DRIFT PARA OBTENER EL PH SUPERFICIAL.	62
GRÁFICO 6. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN PARA LOS CARBONES PRE-SELECCIONADOS Y LA REFERENCIA, EL CARBÓN COMERCIAL MERCK.	70
GRÁFICO 7. FTIR DE LOS CARBONES BASE Y DE LOS IMPREGNADOS SIN Y CON OXIDACIÓN.	72
GRÁFICO 8. ANÁLISIS XRD DE LOS CARBONES OXIDADOS E IMPREGNADOS CON HIERRO.....	76
GRÁFICO 9. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE As(v) DE LOS CARBONES (A) SIN OXIDAR Y LOS (B) OXIDADOS, A PH 7.	79
GRÁFICO 10. CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE As(v) DE LOS CARBONES OXIDADOS, A PH 4 Y 9.	80

Capítulo 1.- INTRODUCCIÓN

El agua, que es un recurso básico para el desarrollo de la vida y un factor estratégico para el crecimiento de una sociedad, es hoy en día un recurso considerado multifuncional, pero que escasea. Su importancia lo convierte en un pilar decisivo en la calidad de vida de la humanidad, debido a esto uno de los principales desafíos que presentan los países es el abastecimiento de agua en cantidad y calidad adecuada para los habitantes.

Las Naciones Unidas han declarado un derecho humano el acceso a agua potable segura por las poblaciones de todo el Planeta [1]. A pesar de ello, un importante porcentaje de la población rural de Iberoamérica carece de este acceso y está particularmente afectada por enfermedades hídricas. Según el informe de XVII Cumbre Iberoamericana de Jefes de Estados, realizada en Chile el 2007, alrededor de 58 mil millones de habitantes carecen de suministros de agua potable, lo que es alrededor de un 10% de la población Iberoamericana [2].

Entre los contaminantes más peligrosos presentes en aguas subterráneas y superficiales, especialmente las utilizadas para consumo humano y producción de alimentos, se encuentra el arsénico (As). El arsénico es un metaloide considerado altamente tóxico debido al impacto sobre la salud que trae consigo su ingesta. La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció en 1993 que la concentración máxima de arsénico en el agua permitida para el consumo humano es de 10 µg/L. Este valor fue definido considerando los resultados de tratamientos alcanzados analíticamente y los riesgos asociados a la salud humana [3]. Posteriormente, en el 2012 la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer clasificó al arsénico como "carcinogénico para los humanos" (grupo 1) [4]. Esto a causa de que se ha comprobado que en poblaciones con ingesta prolongada de este metal han presentado una gran cantidad de afecciones como por ejemplo, arsenicosis, problemas gastrointestinales, problemas en los sistemas nervioso y cardiovascular, pudiendo desencadenar diferentes tipos de cáncer tales como cáncer a la piel, de pulmón, de vejiga y de riñón [5][6].

El As es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza, constituyendo aproximadamente un $5 \times 10^{-4}\%$ de la corteza terrestre [7]. La contaminación por arsénico en el agua se debe tanto a origen natural como antropogénica. En el primer caso, las aguas se contaminan al entrar en contacto con superficies ricas en arsénico, como rocas y minerales, siendo esta la principal fuente de contaminación. En cuanto al origen antropogénico, es proveniente de diferentes industrias, tales como la agrícola, industria de la madera, actividades mineras y de fundición, entre otras. Cerca del 60% de la contaminación externa con As proviene de las últimas dos industrias, contabilizando ambas un aporte total de 3,34 toneladas/año [6].

1.1 El Problema del Arsénico a Nivel Mundial

La presencia de arsénico en los recursos hídricos es un problema a nivel mundial. Se ha reportado su presencia en estatus de riesgo para la población, en más de 21 países, entre los cuales se encuentra USA, China, Chile, Bangladesh, Taiwan, México, Argentina, Polonia, Canadá, Hungría, Nueva Zelanda, Japón e India entre otros [6]. Lo que entrega un catastro de más de 150 millones de personas afectadas debido al consumo de arsénico en agua potable [8]. En el caso de América Latina, se estima que la población en riesgo supera los 4 millones de personas, con elevada incidencia en Argentina, Chile, El Salvador, México, Nicaragua y Perú [7]. En Brasil, el problema es menos serio, pero no por ello menos preocupante, en particular en las zonas mineras.

En la Figura 1 se muestra un mapa mundial donde se puede ver la complejidad y la magnitud de los lugares afectados por la contaminación de arsénico en las aguas subterráneas.

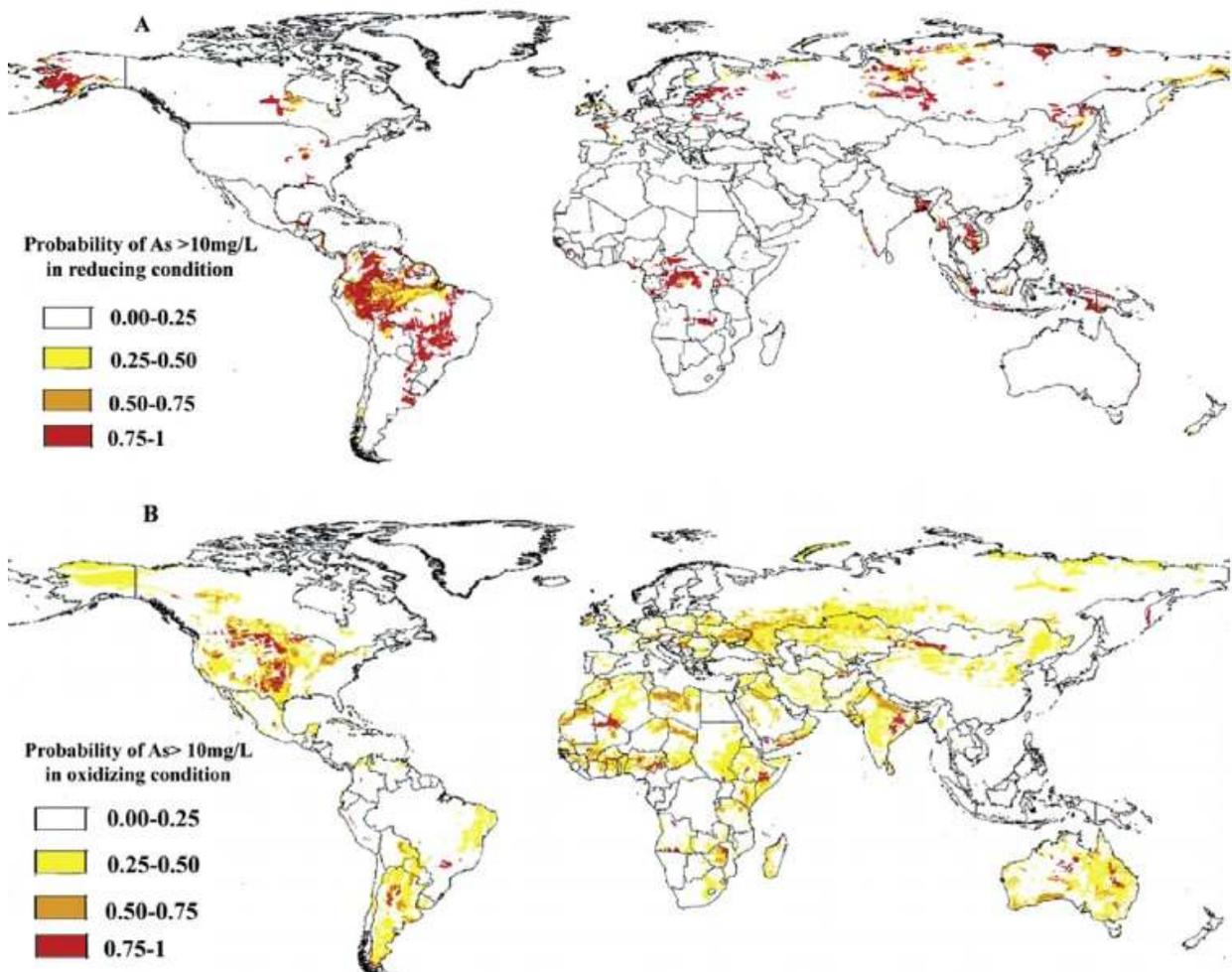


Figura 1. Modelo Global de probabilidades de encontrar contaminación de arsénico en aguas subterráneas. A) En condiciones reductoras y B) en condiciones oxidantes [8].

Y para tener una visión general de las concentraciones de arsénico presentes en las aguas subterráneas potabilizables, se presenta en la Tabla 1 un registro de rangos de concentraciones y un número aproximado de las personas afectadas por la ingesta de estas aguas contaminadas en algunos países alrededor del mundo.

Tabla 1. Concentración de arsénico en aguas subterráneas y número aproximado de población afectada nivel mundial [8].

Localidad	Concentración de As en aguas subterráneas ($\mu\text{g/L}$)	Cantidad de población en riesgo (Aprox.)
India	<10-3200	70.400.000
Bangladesh	<1-2500	32.000.000
China	50-2000	>2.300.000
Vietnam	1-3050	>100.000
Tailandia	1->5000	15.000
Taiwan	10-1820	200.000
Mongolia	<1-2400	600.000
Argentina	<1-9900	2.000.000
Chile	100-1000	400.000
México	8-620	400.000
Rumania, Hungría	<2-176	400.000
Grecia	1-1840	150.000
España	<1-100	>50.000
Reino Unido (U.K.)	<1-80	Mínimo
Canadá	<1->10.000	Mínimo
Ghana	<1-175	<100.000

1.2 La Presencia de Arsénico en Chile

En Chile, la presencia de arsénico en el agua se halla principalmente en la zona centro-norte y norte. Los niveles de arsénico más preocupantes se encuentran en las aguas superficiales de la región de Antofagasta y en sus regiones aledañas. Sin embargo, este no es un problema exclusivo de la zona norte, ya que los niveles de arsénico en aguas subterráneas de la zona central también pueden sobrepasar el valor límite establecido en la normativa[7].

La Norma Chilena NCh 409 de agua potable ha ido incorporando las recomendaciones de la OMS con un desfase de 10 a 20 años. Con la actualización de la norma en 2005 el estándar de concentración máxima cambia desde 50 $\mu\text{g/L}$ a 10 $\mu\text{g/L}$, cuya exigencia se hará efectiva en forma gradual: desde 2012 se admite hasta 30 $\mu\text{g/L}$, mientras que a partir de 2017 debe cumplirse la norma a cabalidad [9]. Sin embargo, en las regiones de la zona norte de Chile existen poblaciones que continúan utilizando agua de bebida con arsénico en concentraciones muy superiores a los límites establecidos por la norma actual [7].

En la región de Arica y Parinacota la presencia de este elemento en las aguas responde a un mecanismo natural donde la actividad volcánica en la cordillera de los Andes es el principal proveedor de minerales arsenicales, transportados por arrastre de las aguas fluviales que se infiltran y reaccionan con los minerales presentes en las rocas y son llevados a los valles a través de los ríos. En la Tabla 2 se muestran las concentraciones de arsénico en diferentes tramos de ríos y vertientes que cruzan las localidades de la región de Arica y Parinacota, los cuales fluctúan entre 20-1240 $\mu\text{g/L}$.

Tabla 2. Concentración de Arsénico total en diferentes localidades de la Región de Arica y Parinacota [7].

Localidad	Concentración de As en agua (mg/L)
Río Lluta	0,20 \pm 0,010
Río Azapa	0,02 \pm 0,001
Río Lluta (Puente Chacabuco)	0,28 \pm 0,002
Río Lluta (Humedal)	0,03 \pm 0,001
Río Caritaya	5,10 \pm 0,03
Río Illapata	1,24 \pm 0,09
Vertiente Esquiña	0,06 \pm 0,01
Río Taltape	1,10 \pm 0,02
Río Camarones	1,04 \pm 0,01
Río Camarones (Desembocadura)	0,92 \pm 0,02

Por otro lado, en Antofagasta, la región conocida como la capital minera de Chile y como uno de los más importantes productores de cobre del mundo, es una región extremadamente árida, y el volcanismo de los Andes ha sido intenso con erupciones, géiseres y vertientes termales, lo cual ha alterado la composición de las aguas naturales, provocando que el agua proveniente de la precordillera de los Andes y que desemboca en los diferentes ríos de la región, se encuentre altamente contaminada con concentraciones de arsénico de hasta 3.000 $\mu\text{g/L}$, lo cual excede en más de 300 veces el valor de referencia nacional. En la Tabla 3 se puede observar la concentración de arsénico y el pH de las aguas de algunos de los ríos presentes en Antofagasta.

Tabla 3. Concentraciones de arsénico total y pH en aguas de los ríos de la región de Atacama [7].

Río	Concentración de As $\mu\text{g/L}$	pH
Canal de Socaire	150-250	8,7
Camar	200-350	7,9
Río Talabre	30-50	8,3
Canal Aguas Blancas	2.000-3.000	8,3
Quebrada de Honar	10-50	7,2
Río San Pedro de Atacama	50-200	8,3
Río Vilama	300-800	8,1
Río Putana	50-200	8,0

El problema de la contaminación de arsénico en el norte de Chile se acentúa en las comunidades rurales por la falta de técnicas simples y económicas para la descontaminación de las aguas. Los poblados de estas comunas rurales se encuentran dispersos y aislados, no están conectados a red de agua potable alguna, y las condiciones socio-económicas son altamente desfavorables. Además, las vías de acceso, transporte y comunicación, son limitadas en cantidad y calidad. Y sin duda el consumo de agua sin un tratamiento previo representa un real riesgo para la salud de las poblaciones asentadas en estas áridas regiones, en donde además las precipitaciones anuales son cercanas a cero y la disponibilidad de este recurso es limitado y escaso.

En conclusión, la problemática de la presencia de altos niveles de arsénico en el agua es un tema prioritario de preocupación ambiental, que limita el uso del recurso para agua potable y otros propósitos, e impide el crecimiento socioeconómico, la sostenibilidad del uso racional de los suelos y el desarrollo sostenible de la agricultura. Además, existen también peligros por el uso de agua de irrigación contaminada con arsénico; y es quizás más incidente aún en la ganadería. Es por esto que, para mejorar el estatus socio-económico y no comprometerlo a futuro en las regiones afectadas, se necesitan tecnologías simples, efectivas, económicas y de bajo impacto ambiental.

1.3 Antecedentes Generales

1.3.1 Técnicas para la remoción de arsénico

Hoy en día los tratamientos tradicionales utilizados para remover arsénico se clasifican principalmente en cinco técnicas: oxidación, coagulación y floculación, tecnologías de membrana, intercambio iónico y adsorción. En el esquema de la Figura 2 se pueden observar las variaciones de las técnicas.



Figura 2. Técnicas tradicionales utilizadas para la remoción de arsénico.

1.3.1.1 Oxidación

La oxidación involucra la transformación de As(III) a As(V), especie menos tóxica y cargada eléctricamente en un amplio rango de pH, característica que facilita su remoción. Esta técnica por sí sola no sirve para remover el arsénico de una solución, por lo que una técnica que cumpla este objetivo debe ser utilizada a continuación, ya sea adsorción, precipitación o intercambio iónico. Sin embargo, esta técnica es muy necesaria cuando hay una alta presencia de A(III), ya que a pH inferiores a 9,2 esta especie se encuentra neutra y trae consigo problemas para su remoción, disminuyendo drásticamente la eficiencia del proceso a utilizar.

Algunos de los agentes oxidantes utilizados son oxígeno, ozono, cloro, peróxido de hidrógeno y ferrato. La oxidación con oxígeno es muy lenta, pudiendo llegar a tomar horas o semanas para completarse. Y por otro lado, los químicos, como el cloro, ozono y el permanganato, pueden oxidar rápidamente el arsénico, pero a pesar de esto, tienen la limitación de poder ser inhibidos por otras sustancias presentes en el agua, disminuyendo su velocidad de acción [10]. Además otros aspectos importantes a considerar para seleccionar un oxidante, son los posibles subproductos de la reacción o la oxidación de otros componentes del agua, que pueden producir agentes no deseados; el ozono y el ferrato han mostrado un comportamiento satisfactorio con respecto a este aspecto [11].

También han ido surgiendo los procesos de oxidación avanzada como la fotooxidación con la combinación UV/TiO₂ y UV/H₂O₂ y la oxidación biológica donde bacterias aeróbicas oxidantes de As (III) son inmovilizadas en una matriz que a su vez tiene un rol de adsorbente [11].

1.3.1.2 Coagulación/Floculación

Los agentes coagulantes son químicos que desestabilizan las partículas coloidales por medio de la neutralización de sus cargas. Esto permite que la eliminación de la fuerza repulsiva entre ellas que evita su aglomeración, permitiendo eventualmente la floculación de los coloides [8].

La coagulación/floculación es uno de los tratamientos más utilizados para producir agua potable. Sin embargo, no es un método específico para remover arsénico, sino que es útil para la remoción de la generalidad de sólidos y metaloides en suspensión. Aun así, hay dos sales que son la de aluminio y la férrica que han demostrado tener ser eficientes en remoción de arsénico por nivel de mg/L de coagulante utilizado. El uso de polímeros catiónicos o aniónicos mejora la eficiencia del tratamiento [11]. A pesar de la simpleza del método de coagulación/floculación, tiene varios inconvenientes, en primer lugar, solo precipita A(V), ya que es muy dependiente de la carga, además es un proceso que está limitado por las cualidades del flujo, tanto pH como la existencia de otros agentes en el agua. Requiere además de un proceso subsecuente que sea eficiente en la separación líquido-sólido. Este

proceso de separación generalmente produce grandes cantidades de desechos en forma de lodos, lo que desde el punto de vista ambiental no es deseado [6].

1.3.1.3 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso fisicoquímico en el cual los iones de la fase sólida de la resina son intercambiados por un número equivalente de iones de la solución contaminada. Hay resinas sintéticas que pueden adsorber eficientemente los iones de arsénico, entre las investigadas están las de intercambio catiónico como las de cerio (Ce-IV), Hierro (Fe-III), cobre (Cu-II), lantano (La-III), itrio (Y-III), las aniónicas como las de TiO₂ cargada en Amberlite XAD-7 y con diferentes macromoléculas queladas. Donde se ha concluido que las resinas cargadas con metales son las más selectivas para remover arsénico [8].

Una de las ventajas que tiene esta técnica es que después de saturada la resina es posible regenerarla tratándola con soluciones concentradas de iones más fuertes que el arsénico, para que este sea eluido de la resina. Pero a pesar de esto, es muy sensible a variaciones, ya que factores como el pH del agua, la concentración de arsénico, el tipo de resina a utilizar y otros iones en competencia afectan el proceso [8]. Además es una técnica costosa, debido al costo del medio, la alta tecnología de operación y los costos de mantención [6].

1.3.1.4 Tecnología de membranas

Las membranas son barreras físicas selectivas, que permiten pasar según el tamaño de poro, sólo a aquellos compuestos de menor tamaño. El movimiento del flujo de alimentación a través de la membrana es impulsado por la fuerza ejercida por el gradiente de presiones. Y es un proceso que depende de la concentración y del flujo de la alimentación, del potencial eléctrico de la membrana, de la temperatura, de las propiedades químicas del agua como el pH y de las características propias de la membrana [8].

Los procesos de filtración son clasificados en cuatro categorías: microfiltración (MO), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y osmosis reversa (OR). De acuerdo a investigaciones realizadas, todos estos procesos sirven para remover arsénico respecto a las máximas concentraciones admisibles, especialmente los procesos de alta presión, NF y OR, las cuales presentan excelentes eficiencias de remoción. Otra ventaja de este proceso es que no suma aditivos químicos al agua de consumo y por tanto no tiene efectos negativos. Sin embargo, la mayor desventaja de esta operación son los altos costos de instalación y de operación, debidos al alto consumo de energía para alcanzar las altas diferencias de presiones y el costo asociado a la mantención de las membranas [11].

1.3.1.5 Procesos de adsorción

La adsorción es un proceso que utiliza sólidos altamente porosos como medios de remoción de sustancias desde soluciones gaseosas o líquidas, donde básicamente las sustancias son removidas por su acumulación en la superficie del adsorbente [10]. Este proceso, conocido hace más de un siglo, ha permanecido presente hasta los días de hoy como una técnica eficiente para la purificación de agua, ventajosa por sobre las demás por ser un proceso simple de operar y montar, además presenta una relación de costo-eficiencia baja. Y por el lado ambiental es muy llamativa, ya que produce mínimas cantidades de desechos y tiene la capacidad de regenerarse [11].

Sin embargo, la adsorción de arsénico es fuertemente dependiente de la concentración, del pH y de la temperatura de la solución, de la competencia de otros iones y de las propiedades intrínsecas del material adsorbente. Siendo muy importante entender la afinidad de la superficie del adsorbente con respecto a la química del arsénico. Luego, para desarrollar un adsorbente eficiente se hace necesario estudiar una amplia gama de variables de operación.

Una gran variedad de adsorbentes ha sido estudiada y utilizada a lo largo de la historia de la adsorción de arsénico. Adsorbentes convencionales como alúmina activada, hidróxido férrico granular, óxido de hierro con arena, carbón activado, etc. De este último han surgido los bio-adsorbentes, que son carbones activados a partir de biomasa como caña de azúcar, cáscara de arroz, algas verdes, maderas y muchos más precursores. También se han empleado nanomateriales de óxido de hierro, cobre, plata, aluminio, titanio y nanocompuestos como nanopartículas y nanotubos de carbón, los cuales son promisorios como adsorbentes hoy en día [8].

Muchos otros materiales han sido propuestos como potenciales adsorbentes de bajo costo para la adsorción de arsénico. El objetivo es encontrar un tratamiento de bajo costo y efectivo para el tratamiento de agua contaminadas, especialmente útil para ciudades no desarrolladas. Varios materiales han sido utilizados en su forma natural, sin ningún tratamiento importante, sin embargo otros han sido modificados física o químicamente para mejorar su capacidad de adsorción y estabilidad [11].

En la Tabla 4 se presenta una revisión bibliográfica de estudios recientes de adsorción de As(V), donde los materiales son divididos en diferentes secciones según la procedencia del precursor del adsorbente y se muestran sus máximas capacidades de adsorción (Q_m) obtenidas por el ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir, a distintas condiciones de trabajo. Las capacidades máximas varían desde 0,034 a 204 (mg/g) para distintas condiciones de pH, concentraciones iniciales de arsénico y temperaturas de trabajo, razón que hace que no sean directamente comparable la capacidad de adsorción de los diferentes materiales.

Tabla 4. Máxima capacidad de adsorción (Q_m) para remoción de As(V) de soluciones acuosas [11].

Adsorbente	Concentración inicial de As (mg/L)	pH	Q_m (mg/g)	T(K)
Carbonizados y Carbones Activados(CA)				
Cenizas de carbón	490	2,2-3,0	34,5	298
GCA	0,10-30	4,7	0,038	298
GCA-Fe (0.05 M)	0,10-30	4,7	2,96	298
GCA-Fe-NaClO (0,05 M)	0,10-30	4,7	6,57	298
CA (Cuesco de damasco)	4,5	3	0,034	298
CA-Fe(II) (Cuesco de damasco)	4,5	3	2,023	298
CA-Fe(III) (Cuesco de damasco)	4,5	3	3,009	298
CA (Remolacha de azúcar)	0-5	9	0,691	-
CA-Fe (Remolacha de azúcar)	0-3,5	4	2,9-17	-
Fe-GCA (4,22% Fe)	0-5	7	1,95	-
CA (Cascara de avena)	0,025-0,200	5	3,08	-
Fe ₃ O ₄ -CA (Biomasa)	10-85	8	204	303
Carbón de arroz	3-300	6	7,1	298
Carbón Leonardita	1-80	7	8,4	-
Alúmina activada(AA), óxidos y minerales				
AA	0-1	7,6	0,18	-
AA (granos)	2,85-11,5	5,2	15,9	-
Al-AA	0-10	7	3	-
Quitosano-AA	0-500	4	96,5	-
Fe-Cu (Oxido binario)	may-60	7	82,7	298
Fe-Ti (Bimetal oxidado)	5-250	7	14	303
Mn-Al (Oxido dopado)	1-90	7	99,7	298
MnFe ₂ O ₄ (Nanomaterial)	0,5-50	7	90	-
CoFe ₂ O ₄ (Nanomaterial)	0,5-50	7	74	-
Ce-Fe (Bimetal Oxidado)	1-40	5,5	97,7	298
Fe(III)-Ce(IV) (Nanopartícula)	10-250	7	55,5	303
Fe-zeolita	0,05-2	6,5	0,11	291
Fe-Mn-zeolita	0,05-2	6	0,10	291
Zeolita (Mordenita)	5-250	6d	17,3	296
Zeolita (Clipnoptilolita)	5-250	6	9,33	296
DTMA (Mordenita)	5-250	6	97,3	296
HDTMA (Clipnoptilolita)	5-250	6	45,3	296
Ferrita-Hausmanita	3-1000	3	13,9	-
Adsorbentes a base de residuos y desechos materiales				
Lodo de Hormigón (Trat. c/Calor)	10-700	12	175	-
Cenizas de Volcán-Fe	5-100	6,9	5,3	293
Residuos de Naranja (Fosforilado)	0-1	3	68	303
Fe ₃ O ₄ (Residuos de Té)	2	7	154	303
Cascara de Arroz	0-0,4	4	0,147	293

Adsorbentes a base de biomateriales naturales

Quitosano	0,025-2	5,6-6,2	0,73	293
Quitosano-Fe (Hojuelas)	01-10	7	22,5	298
Quitosano-Fe (HGranulos)	01-10	7	2,24	298
Semilla de Moringa (Polvo)	1-100	2,5	2,16	-
Escamas de Bacalao	0-0,2	4	0,025	-
Algas <i>Lessonia nigrescens</i>	50-600	2,5	45,2	293
Hojas de Pino	5-30	4	3,27	298
Biomasa <i>S.Xilosus</i> -Fe(III)	10-300	3	61,34	-

1.3.2 Estado del Arte del Carbón Activado

El carbón activado está dentro de los adsorbentes comerciales que es más comúnmente utilizado en la purificación de agua y en el tratamiento de aguas residuales. Es reconocido por remover una numerosa cantidad de contaminantes orgánicos debido a su alto desarrollo de porosidad, su gran área superficial y la variable gama de química y reactividad superficial que se pueden obtener dependiendo de la materia prima y la activación que se le da [11].

Por su parte, la adsorción de metales en carbón activado son procesos más complejos que la retención de compuestos orgánicos, ya que, la carga de los metales afecta la cinética de adsorción en solución y al igual que para todo adsorbente, la capacidad máxima de adsorción de un carbón activado depende de las propiedades químicas del adsorbato, la temperatura, el pH y la presencia de otros iones en la solución [6].

El potencial del carbón activado para adsorber arsénico, el mecanismo y las condiciones aún no han sido clarificadas [12]. Los carbones activados en su forma base no han mostrado especial afinidad por la remoción de metales pesados o arsénico, sin embargo, algunos resultados mostrados en la Tabla 4 muestran capacidades significativas de adsorción de arsénico, lo que deja abierto el camino al estudio de nuevos materiales para la remoción de arsénico en agua[11].

Los materiales más estudiados como precursores de carbones activados, son los de tipo lignocelulósico, utilizados tanto para fase líquida como gaseosa. Dentro de estos precursores, uno de los que ha tomado fuerza son los residuos agroindustriales, tales como maderas o restos de poda de la región, residuos de la agricultura como restos de frutas, bien sean sus cuercos como lo son el caso de la aceituna, del damasco y del durazno, o cascarras como la del coco, el arroz y la de frutos secos como la del pistacho, nuez, almendra, avellana o maní [13].

La principal ventaja del uso de residuos agroindustriales como precursores radica en su bajo precio, ya que son considerados residuos en muchos casos que no tienen aplicación ninguna. Además, los materiales lignocelulósicos que se emplean

para la preparación de carbones activados estarán siendo producidos generalmente en la misma zona en la que se va a preparar el carbón, y de una forma periódica, por lo que se reduce en costos de transporte, produciendo un beneficio económico. También se produce un beneficio medioambiental, ya que permite la valorización de un residuo y su carbonización no contribuye al aumento de las emisiones de CO₂ por tratarse de un material lignocelulósico [14].

1.3.2.1 Activaciones y parámetros importantes en la síntesis de CA

Los carbones activados son producidos por la carbonización del material, empleando altas temperaturas en ausencia de aire. Las activaciones utilizadas han sido física o química. En la activación física, el precursor es deshidratado, eliminando las sustancias volátiles, mediante un agente oxidante. Los agentes más utilizados en la activación física son el vapor de agua, seguido del dióxido de carbono y el aire, a una temperatura del orden entre 700°C y 900°C, durante tiempos entre 30 minutos y varias horas [13].

Entre los parámetros importantes de la activación física se encuentra, la temperatura de activación y el tiempo de residencia de la reacción. En cuanto a la temperatura óptima se ha encontrado que depende del tipo de precursor y del agente oxidante ocupado. En el estudio realizado para dos tipos distintos de maderas, apamate y algarroba, se sintetizaron carbones a distintas temperaturas entre 450°C y 900°C, para dos gases, CO₂ y N₂, el estudio arrojó que bajo el flujo de CO₂ la mayor área desarrollada en ambos precursores fue a una temperatura de 800°C, mientras que para el flujo N₂, la temperatura óptima para la algarroba fue de 800°C y para el apamate fue de 800°C [15][16]. Además, en ambos casos el pH superficial del carbón obtenido aumenta a medida que aumenta la temperatura, variando entre 5,9 y 9,1. El tiempo de residencia fue variado, para el caso de la algarroba en 0, 1 y 2 horas, encontrándose que el rendimiento del carbón activado disminuye a mayor tiempo de residencia para el flujo de CO₂, pero que se mantiene casi constante para N₂, esto debido al efecto oxidante del primero [15]. Por otro lado en semillas de eucalipto se varió el tiempo de estadía en 1,5 y 3 horas, obteniéndose una menor área de adsorción para las 3 horas y un aumento del pH superficial [17].

Por otro lado, se encuentra la activación química la cual consiste en adicionar un agente activante al precursor antes de realizar la carbonización, con el fin de reducir la formación de materia volátil y alquitranes y, por lo tanto, evitar la obstrucción de los poros. En cuanto a la utilización de residuos lignocelulósicos como precursores, el primer agente activante empleado fue el ZnCl₂, que todavía se usa en la actualidad, y que permite la obtención de carbones activados con buenas propiedades. Su uso se mantuvo durante muchos años, pero actualmente debido a los problemas ambientales que presenta se ha visto parcialmente desplazado por el H₃PO₄. En menor proporción también se utilizan como agentes activantes el NaOH,

el KOH, el K₂S, el KCNS, el H₂SO₄, el HNO₃ o el H₂O₂ [6][13]. Las temperaturas de activación empleadas varían en función del agente activante empleado, y suelen ir desde 200°C a 900°C [13]. En la mayoría de los casos la activación química de los carbones se realiza bajo atmósfera inerte, haciendo pasar una corriente de nitrógeno a través de la mezcla, pero puede utilizarse una atmósfera oxidante [18].

Los parámetros más relevantes en la activación química es el radio de impregnación, que es la proporción másica en la cual se mezcla el agente químico con el precursor, y la temperatura de activación. En estudios realizados sobre apamate, cascara de arroz y semillas de eucalipto, que han sido impregnados con H₃PO₄ y/o ZnCl₂, se estudió la influencia del radio de impregnación encontrándose que el desarrollo de área superficial tiene un óptimo, a medida que aumenta el radio, el cual depende del precursor y del agente activante. Para el caso del apamate, el estudio se realizó para ambos agentes, entre un radio de 0,01 y 0,65, arrojando que, tanto para el H₃PO₄ como para ZnCl₂, el radio óptimo de impregnación era de 0,35. Además, dentro del mismo estudio se observó que al utilizar una mayor cantidad de agente químico se obtienen pH superficiales más ácido [19]. Por otro lado, para la cascara de arroz, se estudió radios entre 1 y 4, también para ambos agentes químicos, y se obtuvo que el carbón con mayor desarrollo área superficial fue el que se impregnó con un radio de 2. Estableciéndose también, que al utilizar mayor cantidad de agente químico hay una leve disminución del rendimiento de alrededor de un 5%, debido a una reacción más violenta que incrementa la volatilización de la materia orgánica [20]. Por último, para la semilla de eucalipto que solo fue estudiada para H₃PO₄ a dos radios, 0,3 y 0,8, se encontró una mayor área superficial para la menor concentración de agente químico, acercándose a lo encontrado en el estudio del apamate [21].

En cuanto a la temperatura de activación, se realizó un estudio de optimización sobre la cascara de arroz y se obtuvo que tanto para la activación con H₃PO₄ y ZnCl₂, la temperatura que desarrolla una mayor área superficial es a 500°C [20]. Mientras que los estudios sobre apamate y semilla de eucalipto fueron realizadas a una única temperatura de 450°C y 600°C, respectivamente [19][21]. Todas, temperaturas son menores que las utilizadas en activaciones físicas, esto debido a que el agente químico acelera la deshidratación del material lignocelulósico sin necesidad de utilizar altas temperaturas. Esto se convierte en una ventaja, ya que a menores temperaturas mayor es el rendimiento del carbón producido [6]. Para la cascara de arroz, el rendimiento disminuye más bruscamente al utilizar H₃PO₄, obteniéndose a 500°C un rendimiento de 33%, el que disminuye a 26% a 700°C, mientras que al activar con ZnCl₂ el rendimiento es menor, pero fluctúa levemente, entre 28% y 27% para las mismas temperaturas [20].

La activación química es el tipo de activación más utilizado cuando el precursor es un material lignocelulósico debido a las altas áreas superficiales y rendimientos que se obtienen. Sin embargo, la activación física de materiales

lignocelulósicos se sigue empleando a escala industrial para la preparación de carbones activados debido a que, al no requerir agentes químicos para la activación, está resulta más económica y menos contaminante.

1.3.2.2 Modificaciones con hierro del carbón activado

Estudios recientes con carbones comerciales y sintetizados se han enfocado en el mejoramiento de la adsorción de arsénico a través de tratamientos con dopaje de hierro. La incorporación de partículas de hierro cambia la química superficial del carbón activado, desplazando el pH superficial a mayores pH, en el caso de carbones ácidos y a menores para carbones básicos [22]. La impregnación de hierro también causa un decrecimiento en la porosidad, el tamaño de poros y una disminución del área superficie, debido al bloqueo de poros[23]. La adsorción de arsénico, no solo se debe a interacciones electrostáticas, sino también a una adsorción selectiva sobre las partículas de hierro incorporadas.

La mejora en la adsorción de arsénico, después de impregnar los carbones activados con hierro se ha demostrado en diversos carbones activados, tales como de cuesco de damasco, de desechos de biomasa (aserrín), de cascara de coco, de cascara de arroz, de bazago de agave, comercial y granulado, entre otros [11]. En el estudio realizado sobre cuesco de damasco, la impregnación se llevó a cabo con dos estados de oxidación de hierro, Fe(II) y Fe(III), obteniéndose capacidades de adsorción para As(V) de 2,0 y 3,0 mg/g respectivamente, mejorando notoriamente la adsorción del carbón base que solo adsorbió 0,034 mg/g. Este estudio se hizo a partir de un carbón ácido de pH superficial de 1,0, tras el proceso de dopaje con hierro, los carbones aumentaron su pH a 6,13 y 6,51, para Fe(II) y Fe(III) (Tuna et al.). También se han realizado impregnaciones con Fe₃O₄ sobre desechos de biomasa, obteniéndose un adsorbente con 349 m²/g de área superficial, un 39% de contenido de hierro y un pH superficial de 7,05, en el cual se obtuvo una excelente capacidad de adsorción de As(V) de 204,2 mg/g a pH 8,0 (Liu et al).

Por lo general, antes del proceso de impregnación del hierro, se realiza una oxidación del carbón activado. Los agentes oxidantes más utilizados son HNO₃, H₂SO₄, KMnO₄, H₂O₂ o combinaciones de los mismos [22-27]. El objetivo de incluir una etapa de oxidación es incrementar la cantidad de grupos oxigenados, de modo de obtener una mejor distribución del hierro sobre la superficie del carbón activado, que permite a su vez una mayor deposición, que en consecuencia aumenta la capacidad de adsorción. En un estudio realizado sobre carbón comercial, se preparan dos carbones dopados con FeCl₃, uno sin oxidar y el otro oxidado con KMnO₄, obteniéndose mejores resultados para el previamente oxidado, con un porcentaje de hierro de 20,37% versus 19,53 y capacidades de adsorción de 27,78 versus 24,69 mg/g [23].

1.4 Motivación del Proyecto

En vista de lo importante que son los recursos hídricos para el desarrollo de la sociedad y lo primordial que es tratar las fuentes contaminadas con arsénico por la salud de los consumidores, se hace necesario desarrollar nuevas tecnologías que aseguren la obtención de fuentes de aguas que estén bajo la norma; tecnologías de bajo costo, fáciles de operar y que sean capaces de desarrollarse tanto en localidades urbanas como rurales, siendo estas últimas, muchas veces, donde más son necesarias.

El carbón activado es una alternativa que cumple con las necesidades planteadas, si es que se logra obtener un material adsorbente capaz de remover arsénico bajo distintas condiciones de pH y altas concentraciones de la especie de As(V). Además, el desarrollo de carbón activado a partir de desechos agroindustriales, abre puertas hacia el aprovechamiento residuos, lo cual tiene dos aristas positivas, la mitigación de desechos, por el lado medioambiental y los bajos costos de la materia prima, por el lado de la producción.

Este trabajo, por tanto, se plantea el desafío de desarrollar nuevos carbones activados a partir de residuos agroindustriales capaces de adsorber el arsénico de las fuentes hídricas contaminadas llevándolas a concentraciones dentro de lo normado en Chile.

1.5 Descripción del Proyecto

El proyecto a desarrollar consiste en el estudio de nuevos carbones activados con la capacidad de adsorber arsénico de soluciones líquidas. Para ello, será necesario estudiar y caracterizar nuevas materias primas que sirvan como precursores de los carbones activados. Se utilizarán dos tipos de residuos agroindustriales el aserrín de pino y la cáscara de arroz, ambas presentes en el desarrollo de nuestro país. Luego, a partir de ellos se sintetizarán variados tipos de carbones activados, que serán obtenidos por diferentes métodos de activación, físicos y químicos, con variaciones en sus condiciones principales. Posteriormente, los carbones obtenidos se someterán a modificaciones químicas, a través de la impregnación de hierro en la superficie de los carbones.

Para conocer las características de los carbones sintetizados, se someterán a pruebas para conocer su composición, química superficial y su estructura física. Finalmente, los carbones activados se pondrán a prueba en montajes a escala de laboratorio para evaluar sus cinéticas de adsorción de arsénico. Los experimentos contemplan la evaluación del proceso de adsorción de As(V), variando el pH del medio.

Capítulo 2.- MARCO TEÓRICO

Las dificultades y a su vez el reto de desarrollar un carbón activado que sea capaz de remover el arsénico hasta llevarlo dentro de la norma, recae en la movilidad química del arsénico y su afinidad a la superficie del carbón activado en diferentes condiciones ambientales. A continuación, se presentará el fundamento teórico de las propiedades del arsénico y de las propiedades y posibles modificaciones del carbón activado para propiciar un alto rendimiento y eficiencia del mismo en el proceso de adsorción de arsénico.

2.1 El Arsénico

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74,922) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera (aprox. 5×10^{-4} % de la corteza terrestre). Si bien una gran cantidad de As en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas, tales como procesos industriales como la minería y la fundición de metales, o el uso en biocidas y en conservantes de la madera [7].

Los niveles de As en el ambiente son variables. El As puede adsorberse o desorberse de partículas, y puede cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua o del suelo, o por la acción de microorganismos. El arsénico aparece en un amplio rango de concentraciones en aire, agua, suelos, vegetales y animales. La exposición del hombre a este tóxico constituye un problema de salud pública en muchas áreas geográficas de nuestro planeta [8].

Las fuentes más comunes de As en ambientes naturales son las rocas volcánicas, específicamente sus productos de erosión y cenizas, rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas, así como combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo [28][29]. Se encuentra en forma natural asociado a mineral de cobalto, aunque por lo general se encuentra en la superficie de las rocas combinado con S o metales como Mn, Fe, Co, Ni, Ag o Sn.

El arsénico puede encontrarse presente en compuestos orgánicos e inorgánicos y su especiación está determinada por las condiciones de pH y estado de reducción del medio. Los estados de oxidación posibles son -3, 0, +3 y +5. El compuesto inorgánico arseniato [As(V)], es la especie arsenical más difundida en el medio ambiente, y la mayoritaria se presenta en aguas y suelos. El arsenito [As(III)] es la forma reducida y está presente en forma minoritaria en aguas, suelos y seres vivos [30].

En el caso específico del agua, los niveles de As total son menores en aguas superficiales, tales como mares, ríos y lagos, y más elevados en aguas subterráneas, especialmente en áreas con depósitos de roca volcánica o de minerales ricos en As [31-33]. Sin embargo, a pesar de esto, debido a efectos naturales, antropogénicos y a la movilidad del arsénico, los niveles de contaminación alcanzados en aguas superficiales son lo suficiente elevados como para causar daños a la salud.

2.1.1 Especiación del Arsénico en Agua

En aguas naturales, el As se encuentra generalmente como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación que predominan son As(III) y As(V) y, con menos frecuencia, As(0) y As(-III) [34].

La movilidad del arsénico está controlada fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH, tal como se puede observar en la Figura 3, donde el As(III) se encuentra generalmente en aguas subterráneas reductoras y en fuentes hidrotermales, presente como H_3AsO_3 y sus correspondientes especiaciones dependiendo del pH ($H_4AsO_3^+$, $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-} ; pK_{a1} : 9,2; pK_{a2} : 12,7), mientras que el As(V) se encuentra generalmente en aguas superficiales y en aguas subterráneas oxidantes en su forma H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} ; pK_{a1} : 2,3; pK_{a2} : 6,8 y pK_{a3} : 11,6) [7][35].

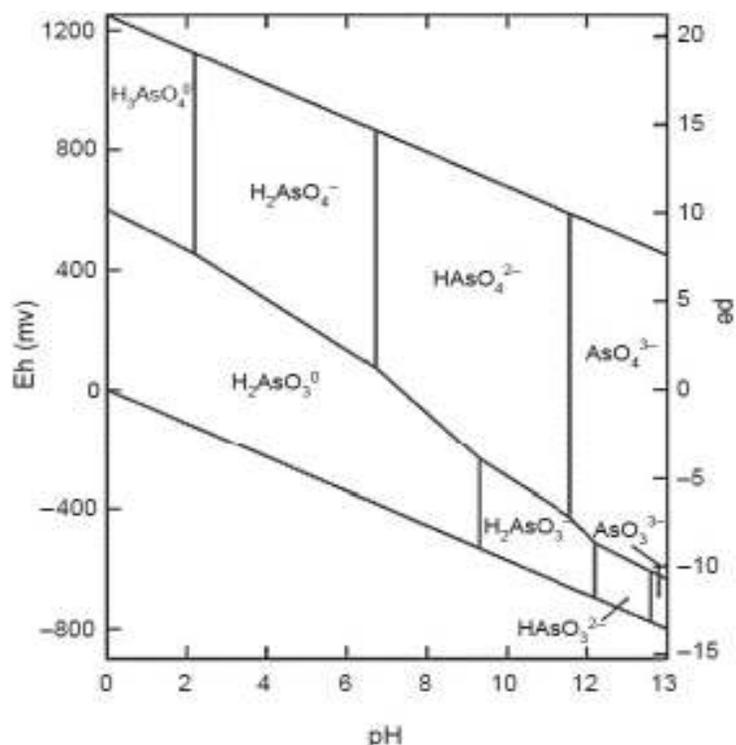


Figura 3. Diagrama Ep-pH para especies acuosas del arsénico en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar [30].

2.1.1.1 Movilidad del arsénico según el pH

El As se caracteriza por su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5). En términos generales, bajo condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre el As(III), encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH menores que 6,9, mientras que, a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} . En condiciones de extrema acidez, la especie dominante será H_3AsO_4 , mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-} . En condiciones reductoras, a pH inferior a 9,2, predominará la especie neutra [31][36]. En la Figura 4 se muestra la especiación de As(III) y As(V) en función del pH.

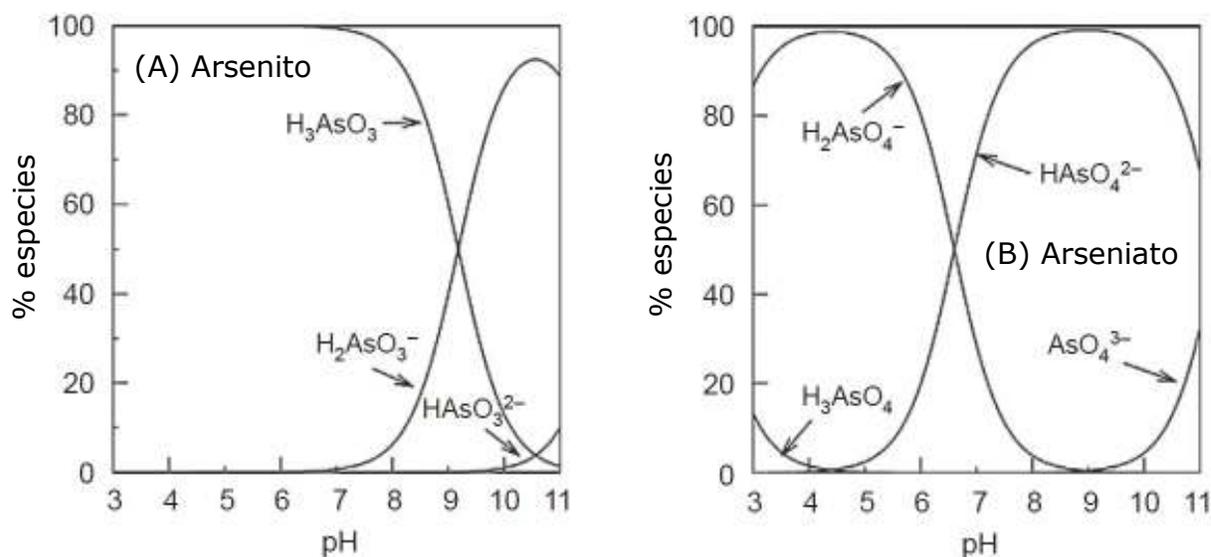


Figura 4. Especiación del (A) Arsenito y del (B) Arseniato en función del pH [30].

Por tanto, generalmente en aguas superficiales, debido al estado oxidante y el pH típico de estas últimas, el As(V) predomina sobre el As(III). En aguas subterráneas, sin embargo, pueden encontrarse ambos estados de oxidación ya que las concentraciones de As(III) y As(V) dependen de la entrada de As en el sistema, de las condiciones redox y de la actividad biológica.

2.1.2 Toxicidad del Arsénico

La toxicidad del arsénico depende de la especiación. El As(III) es 10 veces más tóxico que el As(V) y además se suma que es mucho más difícil de remover, ya que, en aguas con rangos de pH normales el arsenito se encuentra como especie neutra, H_3AsO_3 , mientras que el arseniato como H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , las cuales son especies cargadas eléctricamente, lo que hace que sea más fácil de remover por mecanismos tales como adsorción, intercambio iónico y precipitación que una especie no cargada [37].

2.2 El Carbón Activado

El carbón activo (CA) es un material sólido preparado artificialmente, que se caracteriza por tener una estructura porosa bien desarrollada, lo que le confiere una elevada superficie específica y por tanto una alta capacidad de adsorción.

2.2.1 Estructura del Carbón activado

Su estructura carbonosa y sus propiedades, al igual que la de otros tipos de carbones, son similares a las del grafito, donde la estructura cristalina reticular que posee el CA sólo difiere a la de este último en el orden de las láminas de grafito, las cuales están apiladas de forma menos perfecta, tal como se puede observar en la representación de la Figura 5.

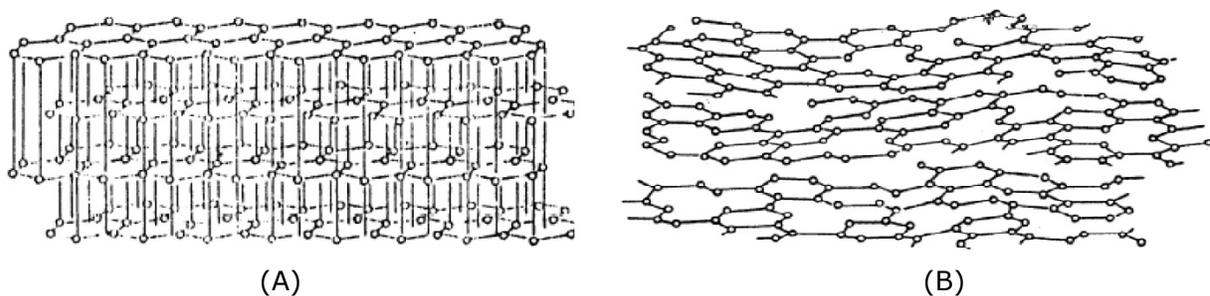


Figura 5. Esquema representativo del (A) arreglo estructural de las capas planas del grafito, (B) estructura propuesta de las capas del carbón activado.

Su estructura está constituida por microcristales de grafito, formados por una serie de anillos aromáticos entrelazados según la estructura del grafito, y formando entre 5 y 15 láminas de planos grafiticos con una separación de 3 - 4 Å entre las mismas [38]. Las láminas aromáticas de carbono aparecen unidas entre sí de forma irregular y aleatoria, de tal forma que no aparecen perfectamente paralelas, o incluso se solapan unas con otras [39]. Los espacios intersticiales entre las láminas aromáticas dan lugar a la formación de poros [40], defectos estructurales, electrones desapareados y vacantes en el sistema en el borde de los planos basales. En presencia de heteroátomos en el medio de reacción (azufre, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno molecular), se pueden formar grupos superficiales en dichos centros activos.

Tanto la ordenación aleatoria de las capas como su entrecruzamiento le permiten al CA desarrollar áreas superficiales del orden de 500 a 1500 m²/gr o más, haciéndolo sumamente atractivo para los procesos de adsorción. Además, estas características son importantes a la hora de impedir el reordenamiento de la estructura para obtener grafito, aun cuando se caliente este material hasta 3000 °C [41].

2.2.1.1 Tipos de poros dentro del carbón activado

El carbón activado tiene una gran variedad de tamaños de poros que pueden clasificarse de acuerdo a su tamaño, en *microporos*, *mesoporos* y *macroporos*, y de acuerdo a su función, en *poros de adsorción* y *poros de transporte*.

Según la nomenclatura IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemists*) los poros se clasifican según su diámetro, para el cual se toma como referencia la boca del poro [42],

- Microporos: ($\Phi < 2 \text{ nm}$),
- Mesoporos: ($2 < \Phi < 50 \text{ nm}$)
- Macroporos: ($\Phi > 50 \text{ nm}$)

En la Figura 6 se representa esquemáticamente la estructura porosa que presentan comúnmente los carbones activos.

En el caso del CA, los mesoporos y los macroporos constituyen la superficie externa del material, responsable de menos del 10% de la superficie específica, y juegan un papel importante en los procesos de adsorción, ya que actúan como caminos de difusión hacia la porosidad más estrecha, son los llamados *poros de transporte* y aunque tienen poca influencia en la capacidad del carbón, afecta la cinética o velocidad a la que se lleva a cabo la adsorción. Por su parte, la superficie interna que abarca todos los poros, cavidades y grietas en las paredes que sean más profundas que anchas y accesibles a la adsorción, son los microporos o *poros de adsorción*, constituyentes principales de la superficie interna de un CA, responsables del 90% restante de la superficie específica que conforma parte fundamental de la capacidad de adsorción del material [42].

2.2.2 Composición Química

El CA está formado mayoritariamente por átomos de carbono, en torno a un 87-97 %. El resto de su composición incluye heteroátomos como hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno procedentes de la materia prima, o incorporados durante el proceso de preparación. El tipo de grupos funcionales superficiales que contengan estos materiales marcará tanto sus propiedades ácido-base como sus propiedades hidrofóbicas. Los grupos oxigenados son los más relevantes y abundantes en la superficie del carbón [43]. Estos grupos se forman como consecuencia de la reacción química entre los centros activos del carbón con oxígeno procedente del

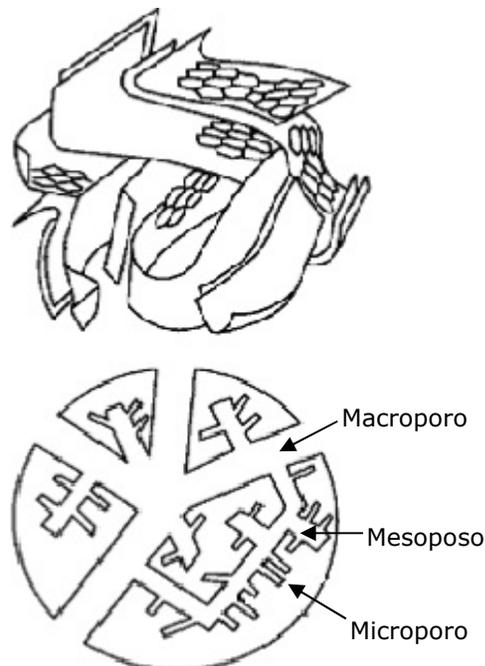


Figura 6. Representación de la estructura del CA y su ramificación de poros

material precursor o de cualquier otro agente oxidante presente en el medio de reacción. La cantidad y naturaleza de estos grupos varía en función del grado de oxidación [44].

En la Figura 7 se muestran los distintos grupos superficiales oxigenados que puede presentar un carbón activo.

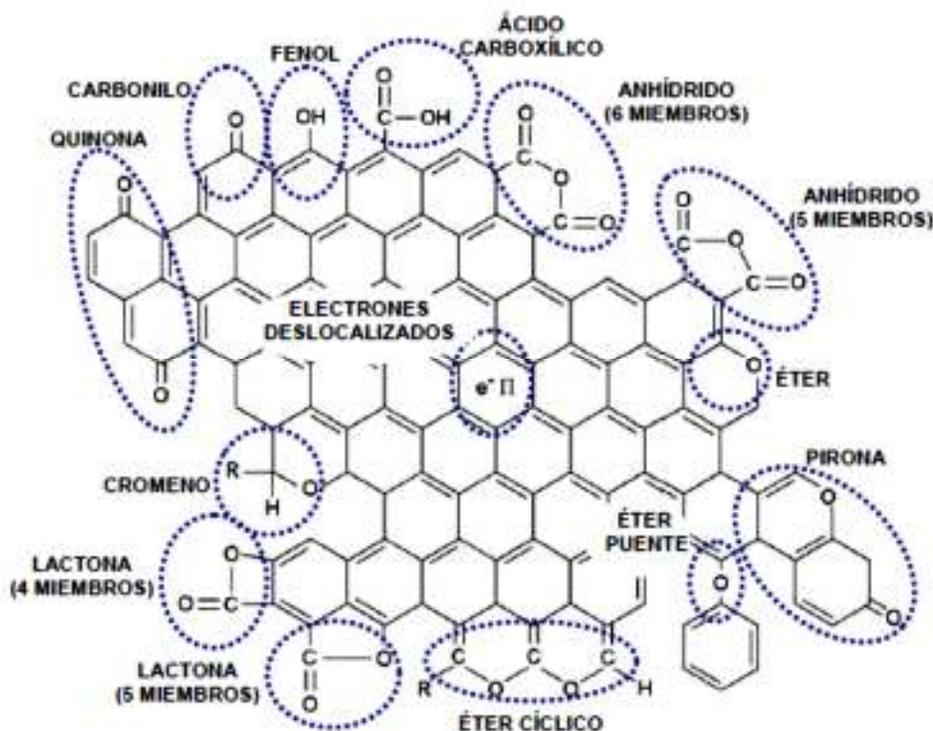


Figura 7. Grupos oxigenados en la superficie de un carbón activo [45].

Los grupos superficiales tipo ácidos carboxílicos, lactonas, anhídridos o fenoles confieren carácter ácido a los carbones activos [46]. Por su parte, la presencia de grupos superficiales tipo quinonas, pironas y cromenos, le confieren un carácter básico. Las zonas del CA que presentan centros ricos en electrones, como es el caso de los defectos estructurales, también confieren basicidad a estos materiales. Hay que tener en cuenta también que en los planos basales del CA aparecen electrones π deslocalizados [47]. Por lo general, la superficie del carbón activo es de carácter hidrófobo. Sin embargo, la presencia de grupos superficiales oxigenados, como ácidos carboxílicos o fenólicos, confieren un carácter hidrofílico a la superficie del CA, ya que se favorece la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua [43], hecho interesante desde el punto de vista de la aplicación de este tipo de materiales en el tratamiento de aguas.

El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza ácido o base de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa [48].

Por otro lado, los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón. De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón (pH_{PZC} , pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si $pH < pH_{PZC}$ obtendremos una superficie cargada positivamente[49]. Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones [44].

A continuación, en la se muestra un ejemplo de la protonación o desprotonación de algunos de los grupos funcionales de un CA,

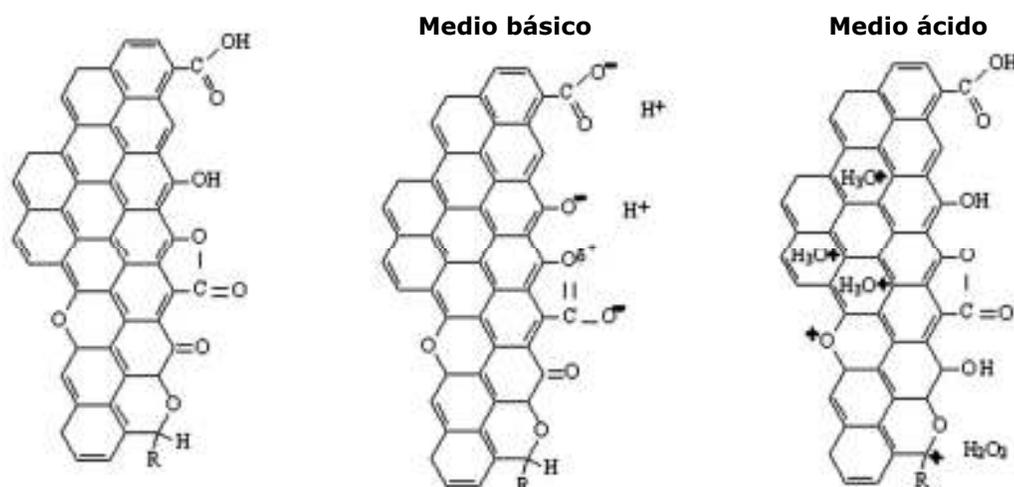


Figura 8. Esquemización de la protonación y desprotonación de los grupos oxigenados del CA en medios ácidos y básicos respectivamente.

Dado que el modificar el pH de los efluentes contaminantes no siempre resulta sencillo es preferible optimizar la química superficial del carbón activado teniendo en cuenta los criterios anteriores para que la adsorción sea máxima.

2.3 Precursores para el Carbón Activado

Para la preparación de carbón activo se puede emplear como precursor prácticamente cualquier material orgánico, debido al elevado contenido de carbono que presenta en su estructura. Los más empleados son residuos agrícolas o forestales, productos de naturaleza lignocelulósica, como la madera, cáscara de nuez, de coco, de almendra, hueso de aceituna, etc. También se emplea antracita, carbones grasos, coque de petróleo, turba, huesos, lodos, plásticos, breas, neumáticos, etc.

La elección del precursor se realiza en función de su **disponibilidad, precio y pureza** [50]. Es por este motivo que los desechos agroindustriales toman fuerza como posibles materias primas para la preparación de CA, ya que, al ser desechos que se descartan de los procesos industriales tiene bajo costo y su disponibilidad sólo depende de las alternativas de reutilización que tengan este desecho en la industria.

2.3.1 Propiedades de un Precursor

Los precursores lignocelulosicos se caracterizan a través de su contenido de humedad, de volátiles, de cenizas y de carbón fijo, donde se tiene que la humedad es el agua que retiene el material intrínsecamente en condiciones normales, las cenizas son la fracción de materia inorgánica presente originalmente en el material, los volátiles la fracción de materia orgánica que se puede liberar por efectos térmicos y que están compuestos principalmente por la materia vegetal del precursor como lo son la lignina y la celulosa. Y finalmente el contenido de carbón fijo que es el que conformara principalmente el CA. A partir de estas características se define un precursor del cual se obtendrá un carbón de alta pureza, a aquel que cumpla con ser un sólido microparticulado con humedad <10%, cenizas entre 1 y 3% y porcentaje máximo de volátiles esperados de 60% [51].

Todos los precursores presentan características propias, pero se ha observado que precursores agroindustriales aportan alrededor de un 45% de carbón fijo, tienen entre 40 y 60% de volátiles y contienen un bajo contenido de cenizas, entre 0,3 y 15%. A continuación, en la Tabla 5 se observan una recopilación de datos, donde se observan los porcentajes de carbono fijo, volátiles y cenizas de algunos desechos agroindustriales.

Tabla 5. Propiedades de precursores de desechos agroindustriales para la producción de carbón activado [39].

Precursor	Carbón fijo (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)
Madera suave	40-50	55-60	0,3-1,1
Madera Dura	40-42	55-60	0,3-1,2
Cáscara de Nuez	30-40	55-60	5-15%

Cabe destacar que bajos contenidos de cenizas son importantes para tener altos niveles de pureza [50]. Dentro de los elementos que se encuentran generalmente en las cenizas de precursores agrícolas están [52]: Al, Na, K, Ca, Mg, S, Si y Fe, donde éste último se ha demostrado que tiene una influencia favorable en la adsorción de arsénico debido a su afinidad eléctrica [22]. Lo que puede estar relacionado, con el estudio de *Lorenzen et al.* que revela una relación entre el contenido de cenizas y el aumento en la adsorción de A(V), alrededor de un rango de cenizas entre 3,0 y 5,5% [53].

2.3.2 Selección de Precusores

Para el presente estudio se escogieron dos posibles precusores provenientes de desechos agroindustriales que se desarrollan ampliamente en la industria chilena: El Aserrín de Pino Radiata y la Cáscara de Arroz.

2.3.2.1 Aserrín de Pino Radiata

El sector forestal se posiciona como un pilar fundamental de la economía de Chile, con una participación del 2,6 % del PIB Nacional 2015, es el segundo sector exportador y el primero basado en un recurso natural renovable [54].

La superficie de bosques nativos al 2015 eran de 14.316.822 (ha) y la de bosques plantados es de 2.396.562 (ha) lo que corresponde a un 18,9% y 3,2% de la superficie del territorio nacional respectivamente. Del bosque plantado el 58,4% corresponde a plantaciones de pino radiata, siendo el de mayor producción con plantaciones anuales de 47.735 (ha/año) [54].

El consumo de madera en trozos en la industria forestal primaria alcanzó a 43,6 millones m³ en el año 2013, donde 30,7 millones de m³ corresponde a consumo de pino radiata [54].

Los principales productos generados a partir de la industria forestal son, madera en trozos, madera aserrada, pulpa química, papel periódico, chapas y tableros, molduras de madera, madera elaborada, astillas, muebles, entro los más importantes.

Parte importante de los recursos forestales con que dispone el país se pierden en la forma de residuos, en toda la cadena de producción, desde las faenas de cosecha de los bosques hasta la industria transformadora. Sin embargo, dadas las tecnologías de cosecha utilizadas actualmente, las mayores proporciones de residuos se generan en los establecimientos de transformación industrial de la madera, originando residuos madereros que alcanzan cerca del 28,6 % del volumen total de consumo de trozas [55].

Dentro de los residuos madereros se puede encontrar corteza, lampazos, viruta, despuntes y aserrín, este último que es el de interés, por ser un conjunto de partículas de tamaño pequeño, se obtiene en el proceso de aserrado y dimensionado de la madera, residuos que alcanzaron un 52,2% de los residuos totales del año 2008, que corresponde a 2.286.916 m³ [55]. En consecuencia, se puede concluir que la disponibilidad del aserrín es elevada a pesar de sus posibles usos como fuentes de energía u otros.

2.3.2.1.1 Composición del pino radiata

El pino radiata al igual que otras maderas blandas está compuesto principalmente por celulosa (53,7%), lignina (27,1%), hemicelulosa (16,4%) y extraíbles (1,3%) [56].

Por otro lado, según los estudios mostrados en la Tabla 5 se puede esperar que el contenido de cenizas en el aserrín de pino sea bajo, lo cual es interesante debido a que entregara un CA de alta pureza.

2.3.2.2 Cáscara de Arroz

El arroz es un cultivo importante a nivel mundial, porque es uno de los cereales principales que compone la dieta de los humanos. A nivel nacional su producción se establece en la región del Bio Bio y del Maule, siendo en esta última la principal. La producción de arroz en Chile para el año 2016 alcanzó los 174 miles de toneladas, de las cuales 148 mil toneladas fueron producidas en el Maule. Cabe destacar que para cumplir con la demanda nacional de este alimento es necesario importar más del 58% del consumo aparente [57].

En la industrialización del arroz el principal subproducto y/o residuo obtenido es su cáscara, que es de carácter abrasiva, posee un alto contenido de cenizas y su valor nutritivo es bajo. De acuerdo a la morfología del arroz, la proporción de desecho obtenido corresponde alrededor del 20% en peso del grano de arroz [58]. Luego según los datos entregados se tiene una disponibilidad de cáscara de arroz de aproximadamente 28,6 miles de toneladas que es posible reutilizar.

Recientemente se han concentrado los esfuerzos en la utilización de la cáscara de arroz para reducir los costos de producción, sin embargo, debido a su dura superficie, baja densidad y alto contenido de silicio, que es de alrededor de un 9,01% de su composición elemental, ha convertido a la cáscara de arroz en un problema de contaminación ambiental. Además, la quema de este residuo está asociado a efectos cancerígenos y crónicos que resultan en síndrome de silicosis [59].

Las alternativas actuales de reutilización de este desecho agroindustrial, son como biomasa y como materia prima para la producción de todo tipo de packaging, como platos, recipientes, etc. Además de investigaciones donde estudian el uso de la ceniza de cáscara de arroz como estabilizante de suelos para pavimentos. Sin embargo, todos estos usos alternativos son recientes y no abarcan una gran utilización del material, por lo que es una alternativa interesante como precursor del CA, que hay que evaluar ya que se sabe de su alto contenido de cenizas que puede perjudicar la pureza de adsorbente.

2.3.2.2.1 Composición de la cascara de arroz

La cascara de arroz es una fibra natural, que está compuesta al igual que otros desechos agroindustriales de celulosa (34,4%), hemicelulosa (24,3%), lignina (19,2%) y un alto contenido de cenizas (15- 20%). Además, tiene una densidad de 0,55 g/cm³ y una humedad de alrededor de 6,5%wt y los principales elementos que la componen son C (37,05%), N (11,06%), Si (9,01%) y O (35,03%) [59].

2.4 Métodos de Activación del Carbón Activado

El CA es un material de gran versatilidad, ya que dependiendo del método de activación que se utilice para su síntesis se puede llegar a modificar y controlar el tamaño y distribución de sus poros y la naturaleza química de su superficie, características de gran relevancia a la hora de encontrar un CA afín al adsorbato de interés.

El proceso de activación tiene la finalidad de aumentar la superficie interna, el volumen de poro y de microporos de los carbones [60], aumentando la capacidad de adsorción del carbón activado [61]. En función del agente activante empleado en el proceso, así como en el rendimiento que se obtiene, se pueden distinguir dos tipos de activaciones: física y química.

2.4.1 Activación Física

El proceso de activación física, también denominado conversión termoquímica del carbón activo, puede ser de dos pasos o se puede reducir a un solo paso, en el cual proceden ambas etapas de forma paralela. Estas etapas son la carbonización o pirólisis y la activación.

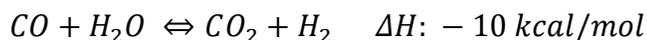
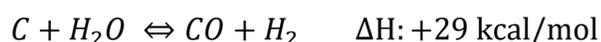
La carbonización o pirólisis, consistente en una calefacción a temperaturas relativamente bajas (generalmente 400-700 °C) en atmósfera inerte, generalmente de nitrógeno o helio, para romper las uniones entre los átomos de carbono [62]. De este modo se deshidrata el material y se eliminan los compuestos más volátiles, aumentando así la proporción de átomos de carbono y formando una estructura carbonosa.

Debido a la energía proporcionada durante el proceso de calentamiento, los microcristales de grafito se reorganizan en la estructura recombinándose entre sí de manera irregular y uniéndose los anillos aromáticos para formar planos grafiticos, creando huecos intersticiales libres que se bloquean como consecuencia de la descomposición y deposición de alquitranes. El carbonizado presenta muy baja capacidad adsorbente debido al bloqueo de los poros con carbón desorganizado [41]. Durante la etapa de carbonización, el disminuir la rampa de calentamiento

aumenta el rendimiento para los materiales de celulosa, hemicelulosa y lignina debido a que se produce una deshidratación más completa del material [63].

Luego viene la etapa de activación, que puede ser un proceso totalmente independiente al de la carbonización o llevarse a cabo a continuación o en paralelo a ésta. Consiste en un tratamiento oxidante a altas temperaturas (800-1100 °C) en presencia de un agente oxidantes que reacciona con los átomos de carbono del carbonizado. De esta forma se va produciendo un "quemado selectivo" que va perforando progresivamente al carbonizado, generando poros y aumentando el área superficial interna hasta transformarlo en un carbón activado. Los agentes activantes que se suelen usar son: Oxígeno, aire, vapor de agua y CO₂. Estos agentes dan lugar a las siguientes reacciones químicas donde se eliminan átomos de carbono produciendo así la porosidad.

- Activación con H₂O:



- Activación con CO₂:



- Activación con O₂:



El hecho de que la activación con H₂O y CO₂ sea endotérmica trae consigo que el control del proceso en el horno se pueda realizar con cierta precisión. Mientras que, el balance global de la activación con O₂ indica que la reacción en su conjunto es exotérmica, por lo que es más difícilmente controlable, no limitándose la oxidación a los poros, sino que también se ve afectada la propia superficie de los granos, produciéndose una excesiva pérdida de masa, además de un producto poco uniforme. Por ello, este último método raramente se utiliza.

Las características del carbón resultante están fuertemente influenciadas por el grado de activación, por la naturaleza del agente activante y por el tiempo y temperatura de activación [62]. Dependiendo del tiempo y temperatura del proceso el régimen de control de la reacción de activación puede ser químico o difusional. Durante el régimen químico se produce un mayor quemado de la superficie externa del material, debido a que en el interior de la partícula hay una menor concentración de agente gasificante, pues no da tiempo a que los gases difundan por el interior del material [63]. Por lo tanto, se forman carbones de baja área

específica ya que predominan los macroporos. Este comportamiento se produce a elevadas temperaturas. Sin embargo, al disminuir la temperatura y aumentar el tiempo de reacción, el proceso tiene lugar bajo control difusional, optimizándose así la formación de la porosidad [64].

2.4.2 Activación Química

La activación química consiste en la reacción entre el sólido precursor de CA y el agente químico activante, en donde la concentración de los reactivos, la temperatura y el tiempo de activación determinan la extensión de la reacción [65]. Es un proceso que transcurre generalmente en dos etapas. La primera etapa consiste en una impregnación química del material precursor con una disolución concentrada de un agente químico activante. La segunda etapa consiste en someter a la mezcla resultante a un proceso pirolítico, en el cual se produce simultáneamente la carbonización y la activación del material [66].

El agente químico activante altera el curso de la pirólisis. Promueve la deshidratación del material con el aumento de la temperatura, induciendo a la aromatización del carbón [67]. El material adopta estructura tridimensional rígida en la que comienza a formarse una porosidad incipiente. Al deshidratar el material precursor se generan menos alquitranes durante el proceso de pirólisis. El rango de temperaturas empleado es inferior al empleado en los procesos de activación física, pudiendo variar entre 400 y 900 °C. El CA obtenido se lava para eliminar restos del agente activante, por lo que la porosidad resulta accesible.

De los agentes químicos utilizados para el proceso de activación química ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , $AlCl_3$, $MgCl_2$, KOH , $NaOH$, etc.), los más empleados son $ZnCl_2$, H_3PO_4 y KOH . Los dos primeros son agentes deshidratantes que producen un hinchamiento de las partículas durante el proceso de impregnación, ya que la degradación de la celulosa y la lignina está catalizada por ácidos. Esto supone una disminución de la resistencia mecánica del precursor. Aunque los tres agentes químicos producen un gran desarrollo de la microporosidad, existe una diferencia entre ellos: el agente KOH produce un ensanchamiento del tamaño de los microporos, el agente $ZnCl_2$ produce una microporosidad de tamaño uniforme y genera un pequeño desarrollo de la mesoporosidad, y el agente H_3PO_4 conduce a una distribución de tamaño de poros más heterogénea [65].

La deshidratación del precursor produce una disminución del tamaño de la matriz. Esta reducción está parcialmente inhibida en el caso utilizar ácidos de Lewis como agentes activantes (por ejemplo, $ZnCl_2$), ya que durante el tratamiento térmico se produce una entrada de los mismos en la matriz, actuando como molde o plantilla para la creación de microporosidad [65]. En la actualidad, el empleo de $ZnCl_2$ como agente activante, se ha restringido debido a los problemas

medioambientales que conlleva. No obstante, en algunos países como China aún se continúa empleando.

El H_3PO_4 se emplea comúnmente para activar químicamente residuos orgánicos. Durante el proceso de impregnación se produce un aumento de la elasticidad de las partículas debido a que el ácido separa las fibras celulósicas, produciendo una despolimerización parcial de la hemicelulosa y la lignina, que conduce a un hinchamiento de la partícula y a una disminución de la resistencia mecánica del precursor [65]. Durante el proceso de impregnación comienza la conversión del material en carbón, ya que aparecen alquitranes en la superficie de la partícula, resultado de la despolimerización y deshidratación de la celulosa, seguido de la condensación de productos aromáticos [68]. Se forman puentes fosfato y polifosfato que conectan los fragmentos del biopolímero [69].

Entre las ventajas que presenta la activación química frente a la activación física podemos citar las siguientes [70]:

- Requiere menores temperaturas de pirólisis.
- Sólo se realiza en una etapa.
- El rendimiento de los carbones obtenidos es mayor que el obtenido mediante activación física.
- Se puede desarrollar bien la microporosidad, pudiéndose controlar y mantener estrecha si se desea.
- Se produce un importante descenso en el contenido mineral de la muestra.
- Permite obtener CA de superficie específica muy elevada.

Entre las desventajas que presenta podemos citar las siguientes [71]:

- Requerimiento de una etapa de lavado.
- El proceso es corrosivo.

2.5 Proceso de Adsorción

La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida (adsorbato) se transfieren por atracción hacia la superficie de un sólido adsorbente. Esta atracción puede ser de dos tipos: física o química [72].

Si la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se debe sólo a las fuerzas de van der Waals, se trata de una adsorción física o fisisorción, donde las moléculas adsorbidas son ligadas débilmente y los calores de adsorción son bajos, semejantes a la condensación de las moléculas de un vapor sobre un líquido de la misma composición. Además, el aumento de temperatura disminuye considerablemente la adsorción. Por otro lado, si las moléculas químicas adsorbidas

reaccionan químicamente con la superficie, el fenómeno se denomina adsorción química o quimisorción. Como en este caso se forman y rompen enlaces, el calor de adsorción tiene magnitudes similares a los de una reacción química [73].

La fisisorción es la más común para el caso del carbón activado y al ser un tipo de adsorción donde no hay intercambio de electrones entre adsorbato y adsorbente, el proceso es irreversible. Mientras que la quimisorción es menos frecuente y al haber un enlazamiento químico, la estructura química del carbón es modificada irreversiblemente.

2.5.1 Isotermas de Adsorción

El equilibrio en un proceso de adsorción se alcanza cuando se igualan las tasas de sorción y desorción, momento en el que se agota la capacidad de adsorción del carbón. La capacidad teórica de adsorción de un determinado contaminante por medio de carbón activo se puede determinar calculando su isoterma de adsorción.

La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente y su cinética dependen de las características y de la concentración del adsorbato, de la superficie activa del adsorbente y sus propiedades y de la temperatura. Sin embargo para construir la isoterma de adsorción, la cantidad de materia adsorbida se determina como función de la concentración a temperatura constante [74]. Cada conjunto adsorbato-carbón tiene su propio tipo isoterma.

Las isotermas de adsorción presentan formas diferentes según la naturaleza del sistema que se esté estudiando. Aunque existe una considerable variedad, en la forma de las isotermas estas se pueden agrupar en seis tipos generales de isotermas según la IUPAC, las cuales se muestran en la Figura 9 [42].

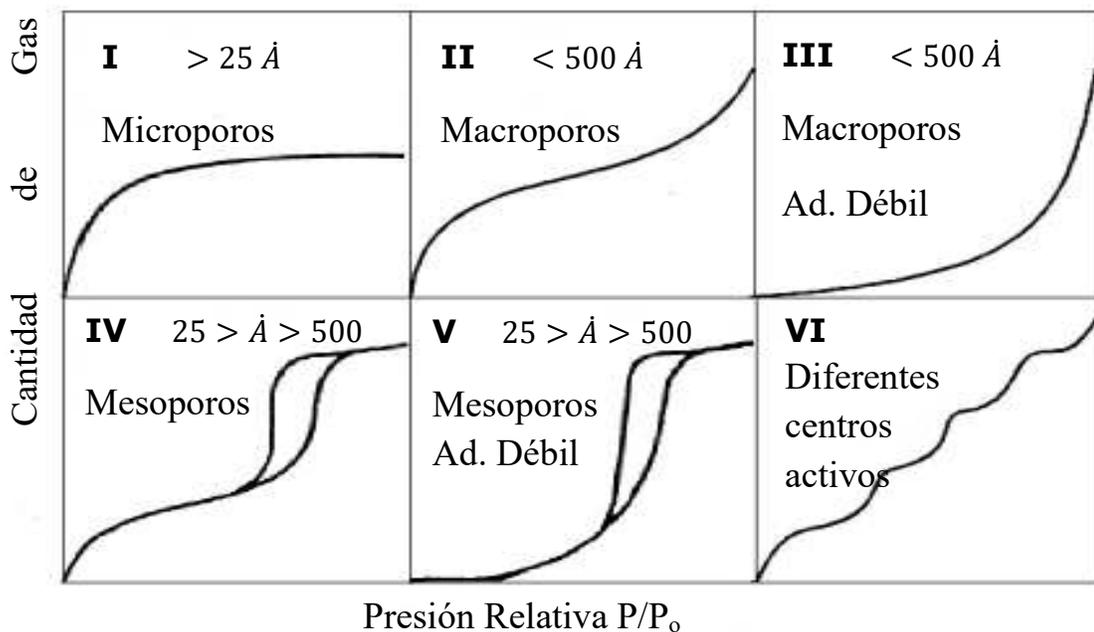


Figura 9. Tipos de Isotermas en un sistema sólido-gas de acuerdo a la clasificación IUPAC.

La isoterma del tipo I es característica de sólidos microporosos en los que hay una fuerte interacción adsorbato-adsorbente. Se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas alcanzando rápidamente un máximo, el cual se asocia con el llenado completo de la monocapa. La isoterma del tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos. En este tipo de sistemas se da la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie cuando las presiones relativas son bajas y a medida que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa. La isoterma del tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es muy baja. La cantidad adsorbida tiende a ∞ cuando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondiendo a la adsorción en capas múltiples en sólidos macroporosos [75].

Las isotermas del tipo IV y V corresponden respectivamente a las isotermas de tipo II y III cuando el sólido presenta mesoporos, dando lugar al fenómeno de histéresis, en el cual el camino de la adsorción no es el mismo que el de desorción y esto se produce por una condensación capilar que hace más tortuoso el camino de salida del sólido. La isoterma del tipo IV presenta un incremento importante de la cantidad adsorbida a presiones intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado de los poros en multicapas. La isoterma del tipo V, al igual que la isoterma del tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La cantidad adsorbida tiende a un valor máximo finito, correspondiendo al llenado completo de los poros debido a la condensación capilar del gas adsorbido encontrándose éste en el estado líquido. La isoterma del tipo VI (en escalones) ocurre en superficies uniformes no porosas, y representa una adsorción capa a capa. La altura del peldaño corresponde a la capacidad de la monocapa en cada capa adsorbida. Este tipo de isoterma es poco frecuente, se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitico [42][75].

Los datos de las relaciones de equilibrio entre adsorbato y adsorbente pueden obtenerse en ensayos discontinuos de laboratorio, que sirven también para determinar los efectos del pH, la temperatura y de otras variables sobre el proceso de adsorción [76]. Las fórmulas más frecuentemente empleadas para el tratamiento de los datos experimentales de las isotermas de adsorción fueron desarrolladas por Langmuir, Freundlich y Brunauer, Emmet y Teller.

2.5.1.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo es un desarrollo termodinámico simple para tratar de predecir el grado de adsorción de un fluido sobre una superficie como función de la concentración del adsorbato. En el desarrollo de la isoterma de Langmuir se realizan los siguientes supuestos [77],

1. El soluto se adsorbe como monocapa en la superficie del adsorbente.
2. La superficie es completamente homogénea, siendo todos los sitios de la superficie equivalentes.
3. No hay interacción entre las partículas adsorbidas.
4. Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

Langmuir idealiza la superficie de un sólido al considerarlo como una serie de centros activos dispuestos bidimensionalmente cada uno de los cuales es capaz de adsorber una sola molécula. Cualquiera de estos sitios activos tiene igual probabilidad de adsorber la molécula que llega a la superficie. Cuando esto ocurre, la molécula choca con uno de estos sitios, pudiendo adsorberse allí y permanecer en él durante un tiempo hasta que se desorbe.

El modelo de Langmuir, aplicable fundamentalmente a isothermas tipo I, se obtiene a partir de igualar las velocidades de adsorción y desorción del adsorbato cuando se alcanza el equilibrio a una presión relativa determinada. La expresión matemática que adopta este modelo es la siguiente,

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde,

q_e : Cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio.

q_m : Cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente que forma una monocapa (i.e. Cantidad máxima adsorbida).

K_L : Constante de equilibrio de Langmuir.

C_e : Concentración del adsorbato en el equilibrio.

A partir de los datos experimentales (con entrada de C_e y q_e) se determinan las constantes K_L y q_m linealizando la Ecuación 1 , representando $1/q_e$ frente a $1/C_e$, como es posible observar en la siguiente ecuación,

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Ecuación 2}$$

2.5.1.2 Isotherma de Freundlich

La isoterma de Freundlich fue una ecuación originalmente empírica propuesta para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del adsorbato en la solución, sin embargo, esta puede deducirse teóricamente aplicando a la isoterma de Langmuir una distribución de energía entre los sitios activos a la adsorción tal

que la entalpia molar de adsorción disminuye logarítmicamente al recubrirse la superficie, lo que aumenta el nivel de complejidad del modelo al no suponer que la adsorción en todos los sitios es homogénea, ello se puede deber a algunas de las siguientes causas [78]:

1. Las fuerzas de repulsión entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes.
2. La heterogeneidad de las superficies, incluso las preparadas muy meticulosamente.
3. El hecho de que pueda darse más de un tipo de enlace entre las moléculas adsorbidas y la superficie.

La isoterma de Freundlich viene expresada por la siguiente ecuación,

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde la constante K_f es la constante de adsorción de Freundlich y está relacionada con la capacidad de adsorción y la constante n se asocia con la intensidad de la adsorción, donde el valor $1/n$ se utiliza como una medida de la heterogeneidad de la superficie. Un valor cercano a cero indica una superficie heterogénea. Además cuando es $0 < n < 1$ se habla de un proceso de adsorción favorable [17]. Estas constantes se determinan representando gráficamente la relación logarítmica entre q_e y C_e , empleando la ecuación anterior reescrita de la siguiente forma,

$$\text{Log}(q_e) = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_e \quad \text{Ecuación 4}$$

Los parámetros K_f y n , disminuyen normalmente al aumentar la temperatura. Además $n > 1$. Por otro lado, en sistemas que siguen el modelo de Langmuir, las isotermas de Freundlich y Langmuir son equivalentes y las constantes

2.5.1.3 Isoterma de BET

La isoterma de Brunauer, Emmett y Teller es una ampliación de la hipótesis de Langmuir para obtener una isoterma válida para la adsorción física en multicapas (isoterma tipo II) y se basa en dos hipótesis principalmente [79],

1. La superficie del adsorbente se supone uniforme y no porosa.
2. Las moléculas del adsorbato se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre si y las moléculas del adsorbente.

Las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción de la segunda capa y así sucesivamente, lo que en el caso más simple se aproxima a un espesor infinito conforme la presión de vapor se aproxima a la presión de vapor de saturación del líquido P_o (presión de vapor del líquido puro) a la temperatura T . Se asume que las características de condensación y evaporación son idénticas en todas las capas excepto en la primera y que el calor de adsorción en la segunda y demás capas son iguales al calor de condensación del gas. La ecuación resultante de este modelo es [73],

$$\frac{P/P_o}{q_e(1 - P/P_o)} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{C - 1}{q_m C}\right) \frac{P}{P_o} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde q_e y q_m tienen el mismo significado que en la isoterma de langmuir y C es una constante que relaciona el calor de adsorción de la primera capa y el calor de adsorción de las capas sucesivas.

La isoterma de BET es un método ampliamente utilizada en procesos de determinación de áreas superficiales y volúmenes de poros en materiales adsorbentes[42]. Una vez obtenido el volumen máximo de adsorción, a partir de la isoterma de BET, se puede calcular el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, y desde aquí se puede estimar la superficie del adsorbente empleando el valor del área superficial ocupada por una molécula adsorbida [73].

Capítulo 3.- OBJETIVOS Y LIMITACIONES

3.1 Objetivo General

Desarrollar carbón activado a partir de desechos agroindustriales con distintas propiedades, estudiando su desempeño en la adsorción de arsénico(V).

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar los precursores del carbón activado a partir de un análisis próximo, para conocer su porcentaje en humedad, material volátil y contenido de cenizas.
- Sintetizar carbones activado mediante diferentes métodos de activación, físicas y químicas.
- Caracterizar los carbones sintetizados estudiando su química superficial y área superficial aparente.
- Realizar montajes experimentales a escala de laboratorio para estudiar las cinéticas del proceso de adsorción de As(V) en los carbones seleccionados para distintas condiciones de pH.
- Modificar los carbones seleccionados, haciéndoles un proceso de impregnación de hierro a través de un proceso hidrotermal con ondas microondas.
- Evaluar y comparar el desempeño de los carbones sintetizados en distintas condiciones de pH, mediante el análisis de la capacidad de adsorción de As(V).
- Seleccionar el carbón activado más eficiente en cuanto a tiempo de adsorción, masa de arsénico adsorbido y estabilidad de adsorción a distintos pH.

3.3 Limitaciones

Los análisis de cinéticas de adsorción son experimentos simulados a escala de laboratorio, por lo que no se representan las condiciones reales de una fuente hídrica contaminada, ya que estas tienen una composición más compleja, que la planteada en esta investigación, que tan solo abarca la concentración de As y el pH, existiendo otros parámetros que influyen en el proceso de adsorción, como lo es el potencial electroquímico y la presencia de otros metales o aniones que pueden llegar a causar una adsorción competitiva, como ya se ha demostrado en otros trabajos científicos [80][53]. Por lo que en un siguiente paso se debería hacer pruebas en aguas reales, tomadas de fuentes hídricas representativas.

Capítulo 4.- FASE EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se expondrán los métodos de síntesis y caracterización, tanto de los precursores como de los carbones sintetizados, el procedimiento realizado para estudiar las cinéticas de adsorción y la metodología seguida para medir la concentración de arsénico.

4.1 Preparación y Análisis Próximo de los Precursores

El aserrín de pino y la cáscara de arroz, utilizados como precursores lignocelulósicos fueron adquiridos desde la región de Bio Bio y de la región del Maule respectivamente. El aserrín de pino tiene una granulometría que varía entre 75-850 μm , donde más del 60% se encuentra entre 850-600 μm . Por su parte la cáscara de arroz, al no tener un proceso posterior al descascarado, casi el 100% de las cáscaras están enteras y tienen un tamaño alrededor de 1 cm.

A continuación, en la Figura 10 se presenta un esquema del proceso de preparación del precursor y el análisis próximo que se le aplica, esto a modo de resumen de la explicación detallada que se da más abajo.



Figura 10. Esquema proceso de preparación y análisis próximo del precursor.

4.1.1 Triturado y Tamizado

Se realizó la trituración del aserrín de pino y de la cáscara de arroz con la ayuda de un molino manual convencional en el cual cada batch se procesó entre 3 y 4 veces ajustando la salida de mismo para que en cada paso se obtuviera un

material más fino. Luego el material obtenido es llevado a una etapa de tamización donde el tamaño de partícula objetivo es entre 212-300 μm . Para una mayor retención y mejor distribución del material se utilizaron 4 tamices marca USA Standard Test Sieve, que retienen partículas de tamaños mayores a 212 μm , 300 μm , 425 μm y 600 μm .

4.1.2 Análisis Próximo

4.1.2.1 Humedad

Se define como porcentaje de humedad, la cantidad de agua presente en el precursor, la cual se puede eliminar por calentamiento entre 100°C y 120°C. La determinación se llevó a cabo utilizando el protocolo establecido por la norma ASTM D2016-74 [81]. Para ello, se colocaron crisoles en una estufa eléctrica (Labtech, LDO-060E) a 120°C, hasta obtener peso constante. Luego se agregó 1g de precursor en el crisol abierto y se colocó en la estufa durante 2 hrs. a 120°C. Por diferencias de pesado se calcula el porcentaje de humedad como se describe en la Ecuación 6.

$$\%Humedad = \left(\frac{m_p - m_H}{m_p} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

m_p : Masa precursor

m_H : Masa precursor Post-humedad.

4.1.2.2 Cenizas

Las cenizas están relacionadas con la fracción de materia inorgánica que se encuentra originalmente en la estructura celular del precursor. La determinación de cenizas se realizó utilizando el protocolo establecido en la norma ASTM D1102-84 [82]. Esta norma establece que una vez eliminada la humedad, se introducen los crisoles abiertos dentro de una mufla (JSR, JSFM-140T) a 550°C durante 16h. Al concluir el tiempo, se pesa la muestra final y se determina el porcentaje de cenizas utilizando la Ecuación 7.

$$\%Cenizas = \left(\frac{m_C - m_R}{m_p} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

m_C : Masa crisol con cenizas del precursor.

m_R : Masa crisol.

4.1.2.3 Volátiles

El ensayo para determinar el porcentaje de volátiles permite estimar la materia orgánica que puede liberar el precursor por efecto térmico y su valor está relacionado con la fracción de componentes químicos de toda materia vegetal como lo son la lignina y la celulosa presentes en el precursor. La determinación de volátiles se realizó según la norma ASTM D1762-84 [83]. Una vez eliminada la humedad, la muestra se colocó en crisoles cerrados y se introdujo en la mufla, durante 7min a 950°C. Luego se retiraron los crisoles y se pesó la muestra. El porcentaje se obtiene según la Ecuación 8.

$$\%Volátiles = \left(\frac{m_{RH} - m_V}{m_p} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde:

m_{H2} : Masa crisol con precursor Post-humedad.

m_V : Masa crisol con precursor Post-volátiles.

4.1.2.4 Carbono Fijo

Por diferencia del total con respecto a los porcentajes de humedad, ceniza y volátiles es posible determinar el contenido fijo de carbono ($\%Cfijo$) a través de la expresión descrita en la ecuación 10.

$$\%Cfijo = 100 - \%Humedad - \%Cenizas - \%Volátiles \quad \text{Ecuación 9}$$

4.2 Síntesis de Carbones Activados

Se utilizaron métodos de activación físicos y químicos para desarrollar carbones con distintas características fisicoquímicas, de tal manera de encontrar las características más propicias para la adsorción arsénico. Entre los carbones preparados, dos fueron sintetizados por activación física, variando el flujo de gas, CO₂ y N₂ y se les denotados CAX-CO₂ y CAX-N₂ respectivamente (siendo X el precursor utilizado, P: pino y A: Arroz). Mientras que por activación química se sintetizaron otros dos tipos de carbones, en presencia de los ácidos ZnCl₂ y H₃PO₄, nombrados como CAX-Zn y CAX-H, respectivamente. La selección se realizó considerando resultados de trabajos previos, los cuales demostraron que, con las condiciones de síntesis, mostradas en la siguiente sección, se obtienen carbones activados con alta área superficial y variadas químicas y pH superficiales [16][19].

A continuación, un esquema del plan de síntesis de carbones activados,

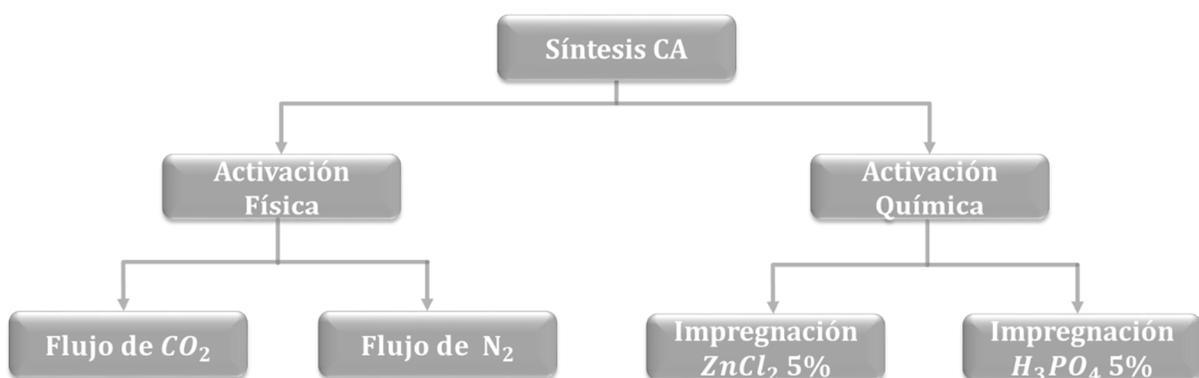


Figura 11. Esquema representativo del plan de síntesis de carbones activados.

El sistema utilizado para la activación de carbones consta de un horno eléctrico (MTI, OTF-1200X-S), dentro del cual se colocó un reactor tubular de acero inoxidable. Para montar la muestra se utilizó una canoa, del mismo material del reactor, la cual se ubica justo en el centro del reactor para que la transferencia de calor sea homogénea en toda la muestra. El control de temperatura es digital y está incorporado en el equipo, permitiendo ajustar el ciclo de temperatura.

La línea del gas cuenta con un cilindro con dos llaves, una de paso y otra de regulación, ambas con sus respectivos manómetros, luego el gas circula pasando por un flujómetro, desde donde se fija la corriente deseada ingresando posteriormente al reactor. Finalmente, el gas, que ahora está cargado con volátiles, es descargado hacia una campana de extracción. En la Figura 12 se puede observar una representación del sistema de activación.

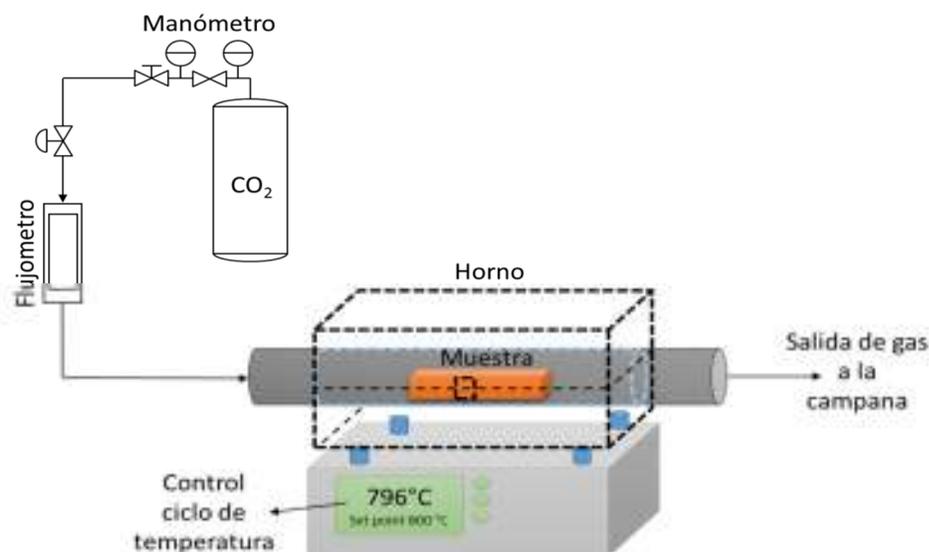


Figura 12. Esquema del sistema utilizado para realizar la activación de carbones.

4.2.1 Activación física bajo flujo de CO₂ y/o N₂

La preparación de carbones activados mediante activación física se realizó en un sistema que constó de un horno eléctrico (MTI, OTF-1200X-S), dentro del cual se colocó un reactor tubular de acero inoxidable por el cual se hizo fluir 100 mL/min de gas durante un tiempo de residencia de 60 min.

La temperatura de activación fue de 800°C para la activación con CO₂ y de 900°C para N₂. Esta metodología ha sido descrita en trabajos previos [16][84]. Se introdujeron aproximadamente 5gr del precursor en una canoa de acero inoxidable dentro del reactor, luego se cerró y ambientó el reactor por 15 min con el gas

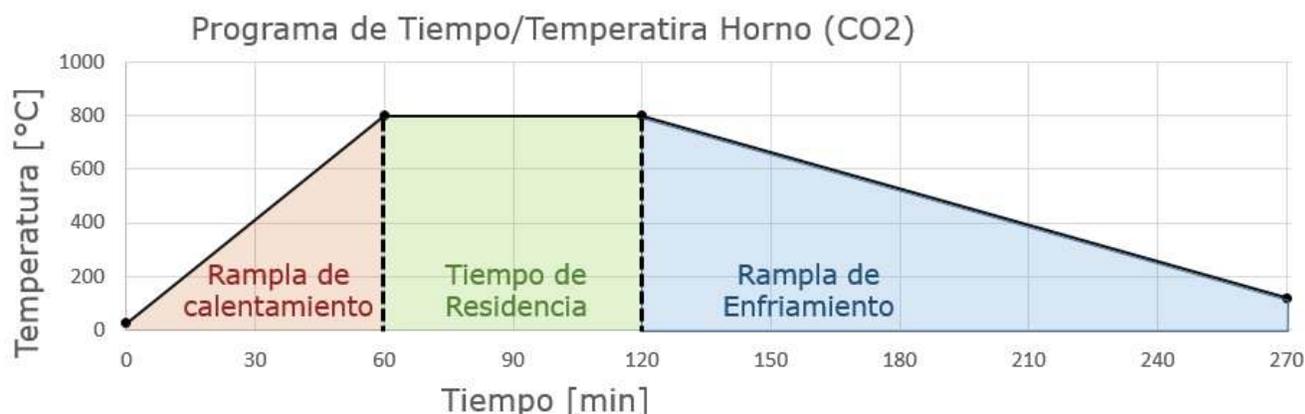


Figura 13. Programación del horno según sus variables tiempo/temperatura para el caso de la activación con CO₂.

correspondiente. Con una rampla de calentamiento, de entre 13-15 °C/min, durante una hora se llega a la temperatura de set-point. A la temperatura ya deseada transcurren 60 min de reacción, posteriormente se deja enfriar el reactor por aproximadamente 150 min hasta llegar a los 120°C, temperatura a la cual se sacó la muestra y se puso la muestra en una desecadora. En la Figura 13 se puede observar el programa ingresado en el horno.

Finalmente, se pesó la muestra obtenida post-activación y se determinó el rendimiento porcentual (%R) según la Ecuación 10.

$$\%R = \left(\frac{m_{CA}}{m_{ip}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde:

m_{CA} : Masa carbón activado obtenido.

m_{ip} : Masa inicial del precursor.

4.2.2 Activación Química con $ZnCl_2$ y H_3PO_4

Este protocolo de síntesis se realizó siguiendo lo descrito en trabajos previos [19][84]. Para el CAX-Zn y el CAX-H se prepararon inicialmente soluciones al 5%p/p de $ZnCl_2$ y H_3PO_4 , respectivamente, en relación a la masa inicial de precursor. Con el fin de garantizar una impregnación homogénea, se utilizó una relación de volumen 3:1 (solución impregnante : precursor). Considerando que la densidad del aserrín de pino es de 0,18 g/ml y la del arroz es 0,44 g/ml, entonces los volúmenes que se ocuparon de solución impregnante por 5g de precursor son respectivamente 83 ml y 34 ml.

La impregnación se llevó a cabo sobre una plancha de calentamiento a 80°C, donde se le agrego al precursor paulatinamente la solución de ácido agitando permanente durante aproximadamente 45 min. Luego se llevó a secar en una estufa a 120°C por 2 horas. El material impregnado fue activado bajo flujo de N_2 a 100 ml/min a 450°C durante 60min de residencia. El CA sintetizado fue lavado en 100 ml de agua destilada en agitación durante 10 min, proceso que se repite tres veces, para luego ser filtrado en un buchner con una membrana de 0,45 μm y fue finalmente secado en una estufa a 120°C por 16 horas.

Se calcularon los rendimientos porcentuales de los procesos de impregnación ($\%R_{Imp}$), activación ($\%R_{Act}$), lavado ($\%R_{Lav}$) y global ($\%R_G$), según las ecuaciones a continuación,

$$\%R_{Imp} = \left(\frac{m_{Imp}}{m_{ip}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 11}$$

$$\%R_{Act} = \left(\frac{m_{Act}}{m_{imp}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

$$\%R_{Lav} = \left(\frac{m_{Lav}}{m_{Act}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\%R_G = \left(\frac{m_{Lav}}{m_{ip}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde:

m_{Imp} : Peso Post- impregnación

m_{Act} : Masa post-Activación

m_{Lav} : Masa Post-Lavado

4.3 Método de impregnación del Hierro

Para depositar las partículas de hierro en el carbón activado se utilizó la metodología expuesta por *Yürüm et al.* en su estudio realizado para remover As(V) con carbón activado, donde postula a la técnica de tratamiento hidrotérmal con microondas, como una técnica rápida y efectiva, ya que, tan solo toma 9 min el proceso de impregnación [23]. En la Figura 14 se puede ver un esquema propuesto por *Yürüm et al.* para el proceso de impregnación, donde se inicia con una solución de carbón comercial y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y que luego de aplicar las microondas el hierro se impregna en la superficie del carbón en una fase cristalina de Fe_2O_3 .

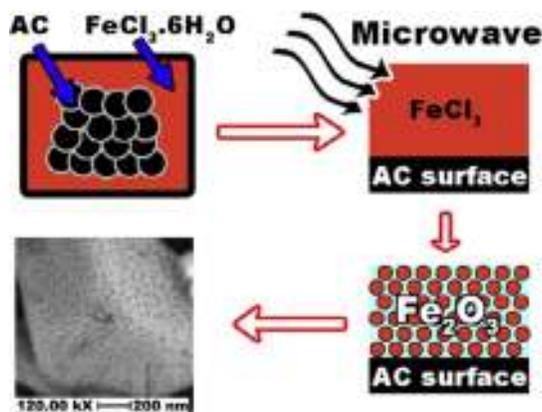


Figura 14. Diagrama del proceso de impregnación con hierro propuesto por *Yürüm et al.*[23]

Siguiendo la metodología propuesta, se prepararon dos tipos de carbones impregnados, uno que tiene una etapa previa de oxidación y otro que no, denominados como CAX-Y-Oxi y CAX-Y-Lav, respectivamente. Esto se realiza con el motivo de conocer y entender cuál es el efecto de la oxidación en la etapa siguiente de impregnación.

En un primer paso el carbón debe ser lavado con agua destilada, para así poder remover todas las posibles impurezas, luego es filtrado y secado en un horno a 100°C por toda la noche. Para el carbón oxidado, se prepara una solución de KMnO_4 a 0,25 M y se mezclan 2 g de CA con un volumen x del agente oxidante, bajo agitación a temperatura ambiente. Luego la mezcla es filtrada y enjuagada con agua destilada hasta que no salga agua color púrpura. Y se lleva a secar a 100°C durante toda la noche.

Luego del secado, 1g de CAX-Y-Oxi o CAX-Y-Lav, se mezcla con un volumen y de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 0,18 M y se lleva al microondas, donde es calentado a 80°C bajo una radiación de 280 W por 9 min. Luego del tratamiento de impregnación las muestras son lavadas con agua destilada y filtradas o centrifugadas, según el caso, para finalmente ser secadas a 100°C toda la noche. Los nuevos carbones fueron denominados CAX-Y-Oxi-Fe y CAX-Y-Lav-Fe.

En la Figura 15 se ejemplifica el método utilizado para dopar los carbones con hierro.

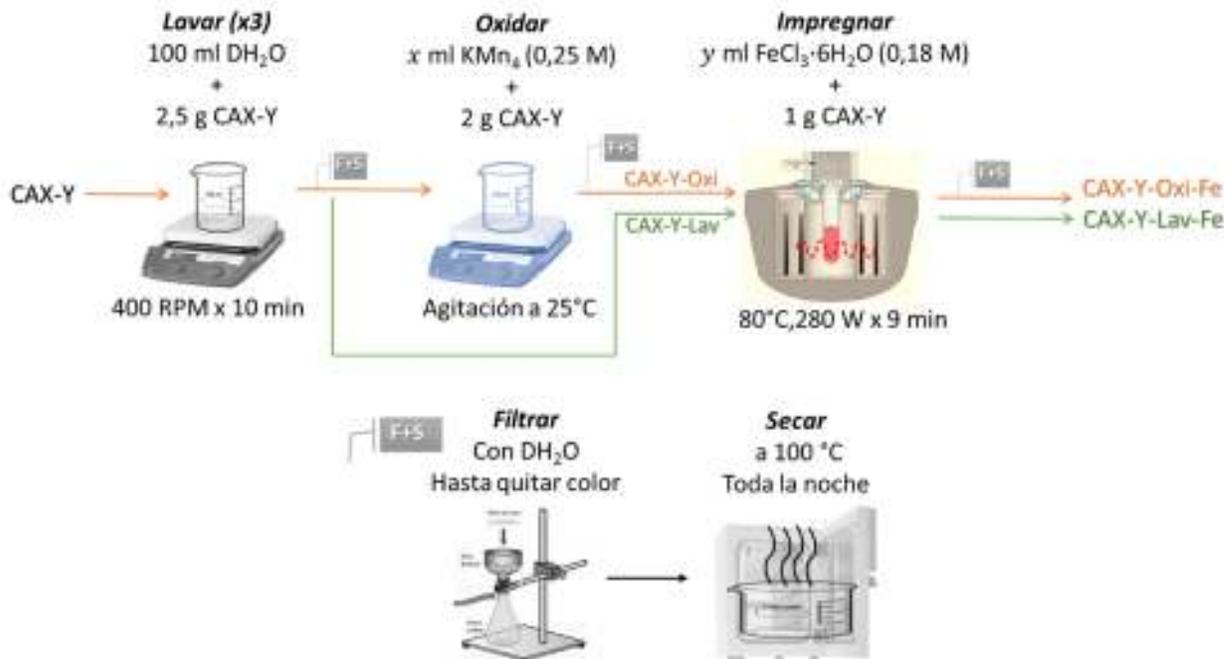


Figura 15. Esquema del método de impregnación de hierro

4.4 Caracterización Carbones Activados

4.4.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica fue utilizada para identificar las frecuencias vibracionales características de los enlaces de los grupos funcionales oxigenados en la superficie de los CA y sus precursores. Los experimentos FTIR fueron realizados en un Espectrofotómetro Vector 22 marca Bruber. Las muestras fueron mezcladas con KBr y se prepararon pesando 99mg de KBr (previamente secado por 2h en una estufa eléctrica bajo aire estático) y 1mg del sólido a caracterizar. Posteriormente se trituro la mezcla de sólidos en un mortero de Ágata hasta obtener homogeneidad. Se preparó una pastilla de 1cm de diámetro. La pastilla fue introducida en el equipo y el espectro fue seguido desde 4000 a 400 cm^{-1} . Los espectros de referencia del KBr y CO_2 fueron sustraídos de cada espectro y se normalizo el espectro.

4.4.2 Área superficial BET

Esta técnica fue utilizada para determinar y comparar las propiedades texturales de los diferentes CA obtenidos, como el área superficial, el ancho promedio de poros, entre otras [85]. El equipo empleado para hacer el estudio fue un Nova 2200e de la compañía Quantachrome Instruments©. Se utilizó la adsorción de N₂ a 77K de temperatura y se realizaron estudios multipunto para obtener el área superficial BET (S_{BET}).

4.4.3 pH superficial (pH_{PZC} , Método pH variable)

El pH_{PZC} se define como el punto en donde el potencial de carga es cero (point zero charge PZC), es decir, aquel pH en donde la carga superficial del sólido es nula, también llamado punto isoeléctrico.

El método de pH variable o método drift permite determinar la naturaleza química del material a través de su pH superficial o pH_{PZC} , utilizando soluciones acuosas de diferentes pH. El método consiste en preparar soluciones de NaCl (0,01M) a diferentes pH utilizando HCl (0,01 M) y NaOH (0,01M) hasta alcanzar el pH deseado (2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12). Posteriormente, se coloca el sólido que se desea estudiar, en contacto con cada una de estas soluciones, dejándolas en agitación continua durante 48 horas. Luego se miden los nuevos pH con ayuda de un pH metro standard modelo HI 1230B, con un electrodo tipo pHC 3359-8. Finalmente se grafican los pH después de 48 horas, en función de los pH de las soluciones preparadas; y se obtiene una curva la cual se hace interceptar con una recta de pendiente unitaria. El pH_{PZC} del carbón en estudio corresponde al punto de intersección de estas dos curvas [48].

4.4.4 Difracción de Rayos X (XRD).

Esta técnica se utilizó con la finalidad de determinar las fases cristalinas del hierro impregnado sobre los carbones activados. Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de análisis del Departamento de Física, de la FCFM de la Universidad de Chile. Los patrones de difracción fueron establecidos en el rango de 2θ entre 5 y 80°. Se utilizó un Difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance con radiación Cu-K $_{\alpha 1,2}$ ($\lambda=1,54178\text{\AA}$), operado a 40 kV y 30 mA.

4.5 Cinéticas de Adsorción de Arsénico

Para desarrollar las pruebas de adsorción a escala de laboratorio, se utilizó un sistema de reacción batch. Este constó de un reactor batch de Pyrex de 400mL abierto al aire, modificado con tres baffles, el cual se ubicó sobre una plancha de agitación magnética a 500 RPM, para suspender el CA.

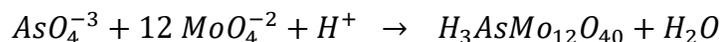
Para la solución contaminante de As(V) se utilizó la sal $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de peso molecular de 312,01 g/mol del Laboratorio Aldrich. Las pruebas fueron llevadas a cabo utilizando soluciones de arsénico As(V) a una concentración de 5.000 $\mu\text{g/L}$, estabilizadas a pH 4, 7 y 9. El ajuste de pH de las soluciones se realizó con NaOH y HCl a 0,01 y 0,1 M.

Se sometió un volumen de solución contaminante de aproximadamente 200mL en contacto con 200 μg CA (1 g CA/L sol As). Una vez iniciado el proceso de adsorción se extraen alícuotas de 4 ml de muestra (mezcla de solución contaminante y CA) con jeringas plásticas de 5 ml, para diferentes tiempos de exposición: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 y 120 min.

Las muestras tomadas fueron posteriormente filtradas para remover el CA, para tal objetivo se utilizaron portafiltros con membranas de 0,45 μm y las muestras fueron reservadas en tubos de centrifuga de 15 ml para su posterior análisis de As(V).

4.6 Método Colorimétrico de medición de As(V)

El método que se utilizó para la medición de As(V), es un método colorimétrico que se fundamenta en la formación de azul de molibdeno, a partir del anión de As(V) y el de molibdato, en un medio ácido, como se puede observar en la siguiente reacción química [86]:



El protocolo utilizado fue el descrito por *Dhar et al.* en su estudio por encontrar un método rápido de medición de arsénico y sus especiaciones en soluciones acuosas, el cual se detalla a continuación [87].

4.6.1 Protocolo de preparación de muestras

El protocolo para medir el arsénico cuenta de tres etapas. Una primera etapa considera la preparación del reactivo de color, otra etapa es el pretratamiento de la muestra y luego cuando ambas etapas han sido realizadas recién se puede pasar a la tercera etapa de medición, donde se combina la muestra tratada y el reactivo de color.

4.6.1.1 Reactivo de Color (MO)

Para preparar el reactivo de color, se utiliza la sal de molibdato de amonio, la cual entregara el anión del óxido de molibdeno que reaccionara con el As(V) y tres reactivos más, los cuales son necesarios para propiciar las condiciones necesarias para que la reacción de formación de color suceda. Las soluciones utilizadas de cada uno de estos cuatro reactivos se describen a continuación:

A: Ácido L-ascórbico $C_6H_8O_6$ al 10,8% (613 mmol/L)

B: Molibdato de amonio $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ al 3% (24 mmol/L)

C: Tartrato de antimonio y potasio $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2\cdot 3H_2O$ al 0,56% (8 mmol/L)

D: Ácido sulfúrico H_2SO_4 al 13,98% (2,5 mol/L)

El proceso de mezclado de los reactivos tiene una gran injerencia en la correcta preparación del reactivo de color. Primero se agrega el ácido ascórbico, en segundo lugar el molibdato de amonio y en tercer lugar el tartrato de antimonio y potasio. El ácido sulfúrico debe ser inmediatamente agregado después de la adición del tartrato de antimonio y potasio, para evitar la formación de turbiedad en el reactivo de color. Las razones de mezclado de los cuatro reactivos son A:B:C:D como 2:2:1:5.

La solución es estable por 6 hrs. bajo los 30°C. Las soluciones B, C y D pueden dejarse preparadas y almacenadas, sin embargo, el ácido ascórbico debe ser preparado al momento de la medición.

4.6.1.2 Pretratamiento de la muestra

Las muestras deben pasar por un proceso previo a la exposición al reactivo de color, donde se diluye, acidifica y enriquece en fosfato. Las concentraciones de ácido clorhídrico y fosfato de potasio fueron optimizadas. La preparación se realiza en matraces de aforo de 25 ml, donde se agrega un volumen x de HCl al 10%, y de 1 mmol/L de KH_2PO_4 , 3 ml de la muestra y aforo de agua destilada. Obteniéndose una solución con las características adecuadas para reaccionar con el MO y formar el color azul.

4.6.1.3 Procedimiento de medición

En tubos de vidrio para para medir en el espectrofotómetro, se mezcla la muestra en la relación 10:1 muestra en estudio y del reactivo de color, para luego dejarlos en agitación por un determinado tiempo T . Transcurrido el tiempo necesario, la muestra se saca del agitador y se lleva al espectrofotómetro, donde se realiza la medición de absorbancia a una longitud de onda única de 880 nm.



Figura 16. Esquema del procedimiento de la medición de As(V).

4.6.2 Curva de calibración

Para construir la curva de calibración se prepararon estándares de As(V) a partir de una solución stock de 100.000 $\mu\text{g/L}$. La sal de arseniato utilizada fue la misma que en el proceso de adsorción, $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de la cual se pesaron 0,4762 g para preparar una solución de 250 ml de la solución stock en un matraz de aforo. Luego, por dilución seriada se produjeron las soluciones estándar de las siguientes concentraciones, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 200, 300, 500, 700, 1000 $\mu\text{g/L}$, las cuales fueron medidas con el método colorimétrico descrito anteriormente y se construyó la curva expuesta en el Gráfico 1.

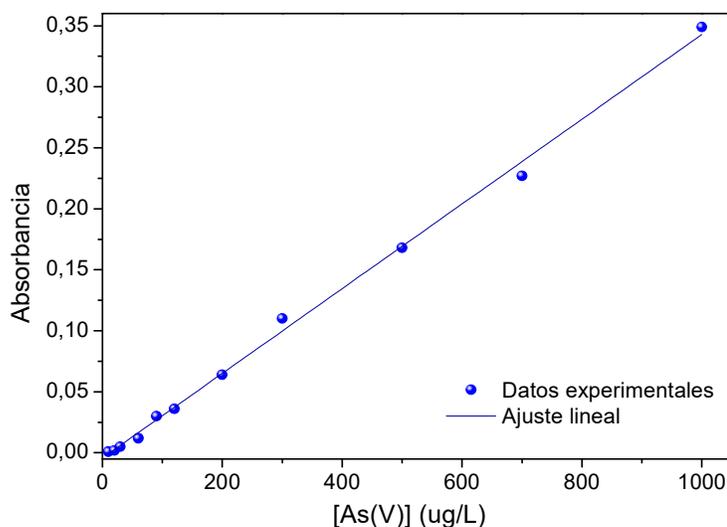


Gráfico 1. Curva de calibración para el método colorimétrico.

El ajuste lineal arroja la recta de la Ecuación 15, la cual tiene un coeficiente de correlación de 0,9975, por lo que se considera que la curva de calibración tiene un alto grado de ajuste, con respecto a la relación de absorbancia versus concentraciones.

$$y = 0,0003 x - 0,0044 \quad \text{Ecuación 15}$$

Para calcular la concentración de arsénico de la muestra en estudio, se utilizó la Ecuación 16, tomando siempre en cuenta el factor de dilución de la muestra.

$$[As(V)]_m = \left(\frac{Abs_{880nm} + 0,0044}{0,0003} \right) * F_{Dil} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde,

$[As(V)]_m$: Concentración de As(V) de la muestra en estudio.

Abs_{880nm} : Absorbancia medida por el método colorimétrico de la muestra.

F_{Dil} : Factor de dilución de la muestra.

Capítulo 5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Síntesis y Caracterización de los Carbones Activados

5.1.1 Caracterización de precursores

Las características de un carbón activado dependen fuertemente de la matriz de carbono de la cual proviene. Por ello, la importancia de estudiar las características del precursor. Se realizaron estudios de composición, de contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbono total, información que entrega una noción de la calidad y el rendimiento que tendrá el carbón sintetizado. Y estudios de química superficial los cuales revelan los grupos químicos presentes en la superficie de la matriz antes de ser activada, por lo que se puede comparar el efecto de cada activación sobre la superficie del precursor.

5.1.1.1 Análisis próximo

El análisis próximo es un estudio que permite conocer la composición que tiene un material lignocelulósico, descomponiéndolo en su humedad basal, el nivel de compuesto orgánicos que se volatizan a los 950 °C, las cenizas al calcinar el material a 550°C por 16 hrs. y el contenido de carbón fijo, que se infiere por la diferencia del resto de los componentes, por tanto, sería la estructura de carbono que no se volatiza a temperaturas de 950°C menos las cenizas presentes.

En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos para este análisis en los precursores de pino y arroz, donde se puede observar que la humedad basal de los materiales es de 11,44% y 9,95% respectivamente, los que están cercano al rango deseado, alrededor del 10% [51]. El pino presenta una mayor humedad, lo cual puede deberse a su origen, forma de almacenamiento y función en la vida del árbol, del otro lado, la cascara de arroz es un medio de protección del cultivo que a medida que llega el tiempo de cosecha se va secando y no recibe hidratación.

Tabla 6. Análisis próximo de los precursores agroindustriales seleccionados para sintetizar carbón activado.

Análisis Próximo (% en peso)				
Precursor	Humedad	Materia Volátil	Cenizas	Carbono Fijo
Aserrín de Pino	11,44	76,67	0,37	11,51
Cascara de Arroz	9,95	58,35	20,43	11,26

La materia volátil resulta ser un indicador muy importante a la hora de la hablar de rendimientos de síntesis, ya que, dependiendo de la temperatura de la activación, esta fracción del material puede desprenderse del producto final como volátil. Para el caso de los precursores seleccionados, se puede ver que el pino tiene un porcentaje alto de volátiles de 76,67%, alrededor de un 18% más que el arroz, lo cual supera el 60% de volátiles recomendado [51]. Esta cantidad de volátiles también fue encontrada en la madera de paulownia con un 76,54%, por lo que no es algo irregular entre precursores a partir de maderas, obteniéndose igualmente altas áreas superficiales [88]. Mientras que la cascara de arroz cumple con tener un porcentaje de volátiles menor al 60%.

Del otro lado, a pesar de su alto contenido de volátiles, el pino contiene una cantidad de cenizas de 0,37%, menor al 3% estipulado para un carbón de alta pureza, no así la cascara de arroz que contiene más de un 20% de compuestos inorgánicos, 55 veces más que el pino, lo cual es bien conocido a partir de la literatura[18][20] [59]. El tener un precursor con baja cantidad de cenizas, como lo es el pino, propiciara a futuro la síntesis de un carbón activado de alta pureza. La importancia de tener un precursor de estas características radica en que, una alta presencia de cenizas va en desmedro de la formación de la estructura porosa [20].

El contenido de carbono fijo en ambos precursores esta alrededor del 11%, siendo en el pino levente mayor. Esta similitud es consecuencia de un costo-beneficio entre la cantidad de cenizas y los volátiles de ambos materiales, por tanto, en una presente selección hay que sopesar la influencia de estos parámetros en los carbones sintetizados, sus ventajas y desventajas. Pero a primera vista, al tener ambos la misma cantidad de carbono fijo, tienen entonces los dos la capacidad de desarrollar una estructura microporosa.

5.1.1.2 Análisis de cenizas

Debido al alto contenido de cenizas en el arroz y el interés de que exista hierro en la estructura del precursor, debido a su afinidad con el arsénico, se hizo un estudio de espectroscopía atómica (ICP) para conocer la concentración de algunos de los elementos presentes en los precursores, estudiándose los que son más comunes en estructuras lignocelulosas como el aluminio, hierro, magnesio, calcio y potasio. Y, además, se estudió la presencia de arsénico, debido a que es el adsorbato de interés.

Tabla 7. Espectroscopía atómica (ICP) de las cenizas de los precursores de pino y arroz, enfocada en los elementos de aluminio, hierro, magnesio, calcio, potasio y arsénico.

Análisis de Cenizas						
Precursor	[Al]%	[Fe]%	[Mg]%	[Ca]%	[K]%	[As]%
Aserrín de Pino	4,62	4,03	2,46	8,52	2,32	0,02
Cascara de Arroz	0,01	0,07	0,25	0,45	3,27	< 0,01

Los resultados entregados en la Tabla 7 corresponden al porcentaje de cada elemento en 100 mg de ceniza, por lo que si se desea comparar con respecto a la composición del precursor es necesario tomar en cuenta el porcentaje de cenizas de cada uno. Por ejemplo, la presencia de hierro en las estructuras es de 0,0149% y 0,0143% respectivamente para pino y arroz, por lo que ambos tienen una carga prácticamente igual de hierro que pertenecerá a la estructura del carbón activado, posterior a su síntesis. La presencia de hierro es de interés debido a su afinidad al arsénico, sin embargo, no se sabe si se formará ni cuál será la estructura cristalina del hierro luego de la activación, por lo que no es fehaciente asegurar que el hierro presente será de ayuda en el proceso de adsorción, además de estar presente en una cantidad muy baja.

Por otro lado, la presencia de arsénico en ambos precursores es despreciable, lo que asegura que la estructura no tendrá un rechazo o una competencia, inherente del material.

Por último, notar que el arroz tiene una alta presencia de potación y que hay un alto porcentaje de elementos desconocidos ($\approx 96\%$), lo cual se puede deber a que el arroz presenta un alto contenido de sílice (SiO_2), entre un 79-96% [18].

5.1.1.3 Estudio de Espectroscopia FTIR

La espectroscopia FTIR es una importante herramienta para el estudio de la química superficial tanto de los precursores como posteriormente de los carbones sintetizados, ya que permite identificar los grupos funcionales oxigenados en la superficie de los materiales, los cuales desempeñan un rol importante en el proceso de adsorción.

Los espectros del precursor de pino y de arroz se muestran en el Gráfico 2. De izquierda a derecha primero es posible observar una banda ancha alrededor de los 3425 cm^{-1} atribuida a grupos hidroxilos (-OH) pertenecientes a fenoles y agua adsorbida [89]. La intensidad debido a esta señal es notoriamente mayor en el pino que en el arroz. En similar intensidad para ambos precursores se puede identificar una señal a los 2920 cm^{-1} , atribuida a grupos alifáticos (C-H) [89]. Múltiples señales

entre los 1750 y 1550 cm^{-1} reconocidas por ser vibraciones del enlace carbonilos C=O dentro de anillos aromáticos, de grupos tales como cetonas, lactonas, quinonas y ácidos carboxílicos [88-90]. Alrededor de los 1459 cm^{-1} es posible identificar tres picos comúnmente reconocidos por ser señales de estructuras aromáticas (C=C). El pico a 1372 cm^{-1} se asocia a la vibración simétrica del enlace C-H en grupos metilos (CH_3) [91].

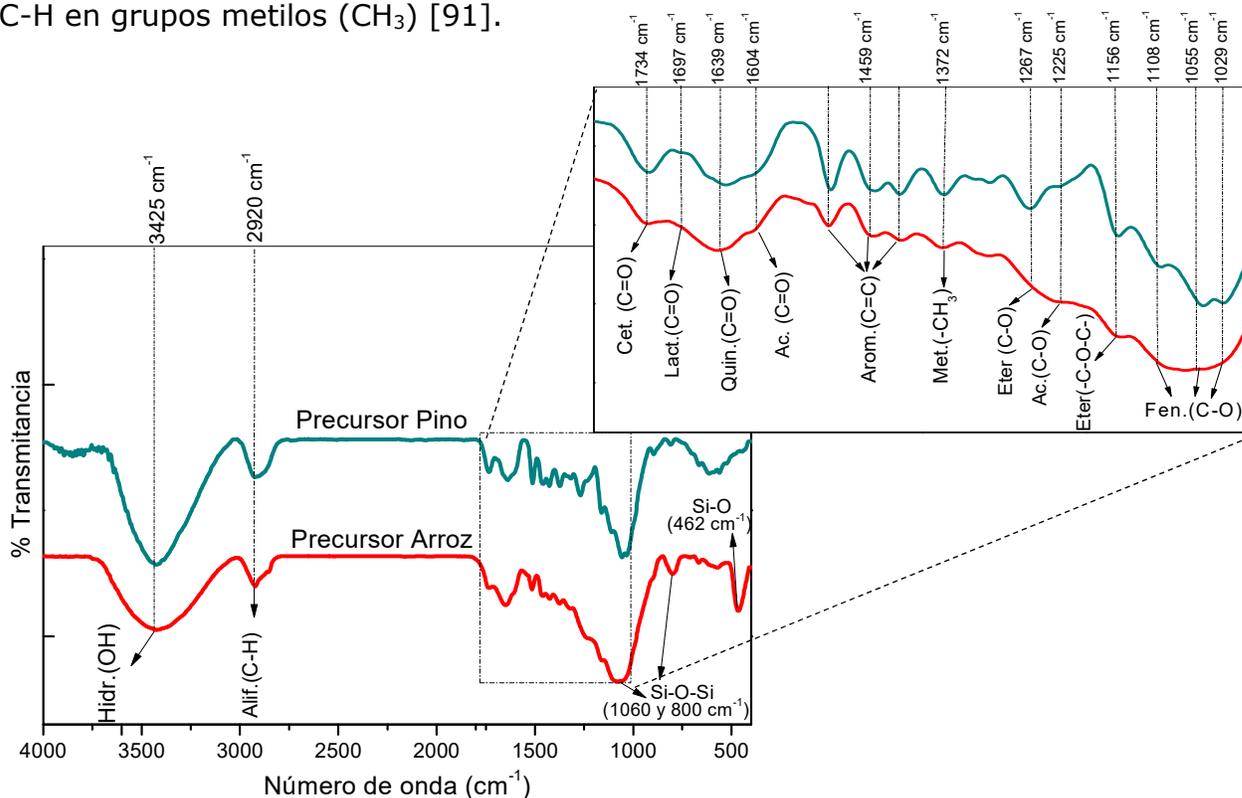


Gráfico 2. Espectroscopia FTIR de los precursores de pino y arroz.

En el tramo de 1000-1300 cm^{-1} se encuentran variadas vibraciones de enlaces C-O [89], entre ellas éteres que forman puentes entre anillos (1267 cm^{-1}) y éteres cíclicos (1156 cm^{-1}), además de enlaces C-O en ácidos carboxílicos (1225 cm^{-1}) [90]. Y fenoles de alcoholes primarios y secundarios o enlaces C-C con contribuciones de enlaces C-OH (1108 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} , 1029 cm^{-1}) [92][93].

El precursor de arroz, en particular, presenta por su parte altas vibraciones de enlaces Si-O-Si y Si-O (1060 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 462 cm^{-1}), concordante con su alto contenido de sílice en su estructura [94]. Esto provoca que las señales antes mencionadas entre los 1000-1300 cm^{-1} se encuentran distorsionadas por la intensa señal a los 1060 cm^{-1} lo que deja en la incógnita la presencia de algunos de estos grupos en el precursor.

La presencia de grupos tales como ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles le otorgan carácter ácido a la superficie de los carbones activados, mientras que los grupos alifáticos, aromáticos, cetonas y quinonas, le otorgan carácter básico. Por esta razón toma relevancia estudiar los grupos presentes en los precursores, ya que

a partir de estos se podrá conocer las modificaciones que sufrieron los precursores luego de ser activados química o físicamente, y con ello veremos su cambio hacia carbones ácidos o básicos.

5.1.2 Caracterización y selección de Carbones activados

La síntesis de carbones activados se realizó por medio de cuatro métodos de síntesis, dos activaciones físicas y dos químicas. Las físicas corresponden a activaciones a altas temperaturas con un flujo de gas a 100 ml/min, una de ellas con gas N₂ a 900 °C y la otra con CO₂ a 800°C. Por su parte las activaciones químicas se realizan a temperaturas más bajas de 450°C y con un flujo de 100 mL/min de N₂, pero previo a la pirolisis se realiza una impregnación del precursor con agentes químicos, en este caso con ZnCl₂ y H₃PO₄. La intención de utilizar distintos métodos de activación es poder desarrollar una amplia gama de carbones activados con distintas cualidades, sobre todo con distinta química superficial, propiedad importante para desarrollar un carbón capaz de adsorber arsénico.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de los carbones sintetizados, la selección del precursor y la elección de los métodos de síntesis más apropiados según las cualidades arrojadas por los estudios de espectroscopia FTIR y pH superficial.

5.1.2.1 Rendimiento de síntesis

Luego de la síntesis, los materiales obtenidos fueron enfriados a temperatura ambiente en una desecadora y posteriormente pesados, en el caso de los carbones químicos, estos fueron lavados para retirar los residuos de agente deshidratante y secados por una noche a 100 °C, para finalmente ser enfriados y pesados. En base a la masa obtenida se calcularon los rendimientos globales, los que se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Rendimiento de las síntesis físicas y químicas en los precursores de pino y arroz, para síntesis con masa inicial de 5 gr.

Rendimiento de Síntesis					
Activación		CAP		CAA	
		<i>m_{CAP}</i> (gr)	<i>γ_{CAP}</i> (%)	<i>m_{CAA}</i> (gr)	<i>γ_{CAA}</i> (%)
Física	CO ₂	0,58	11,6	1,36	27,2
	N ₂	0,71	14,2	1,39	27,9
Química	H ₃ PO ₄	1,76	35,3	2,17	43,4
	ZnCl ₂	1,77	35,5	2,17	43,4

m_{CA}: masa carbón activado, *γ_{CA}*: rendimiento carbón activado

Los rendimientos marcan una tendencia clara según el precursor de inicio, debido a que bajo los cuatro tipos de síntesis el rendimiento del pino es considerablemente menor que el del arroz, esto se condice con el hecho de que el pino tiene alrededor de 76% de volátiles y con que el arroz tiene aproximadamente un 20% de cenizas. Para la síntesis física con CO₂ se puede ver que el rendimiento del arroz es casi tres veces mayor que el del pino, mientras que para las activaciones químicas el rendimiento solo varío en un 8%. Esta menor diferencia se debe a la baja temperatura de trabajo de la activación química, donde el desprendimiento de volátiles en el pino no es tan relevante como lo es a altas temperaturas en la activación física, obteniéndose rendimientos más próximos, pero mayores para el CAA.

Según la temperatura de síntesis y el tipo de activación, se pueden liberar más o menos volátiles. Es por ello que, para las activaciones físicas, que son reacciones llevadas a cabo a altas temperaturas, sobre los 800°C, se obtienen bajos rendimientos con respecto a las activaciones químicas, que son activadas tan solo a 450°C. Llegando a obtenerse rendimientos que sobrepasan, por lo bajo, tres veces el obtenido por el CAP-CO₂.

Al comparar entre las síntesis físicas se puede ver que los carbones sintetizados con nitrógeno, a pesar de ser un método a mayor temperatura (900°C), se obtienen mayores rendimientos que en los carbones sintetizados bajo CO₂, lo que puede deberse a que al trabajar en una atmosfera inerte la descomposición del material es más lenta y menos agresiva que bajo un agente oxidante, como CO₂, formándose una estructura de menor porosidad y por ende de mayor masa [15].

Con respecto a los carbones químicos se puede ver que el tipo de agente utilizado no hace mayor diferencia en los rendimientos, tanto para el pino como para el arroz, lo que puede relacionarse con que ambas activaciones se realizaron con el mismo radio de impregnación y temperatura de activación.

No se debe perder de vista que el porcentaje de cenizas en los carbones sintetizados a partir de cascara de arroz, es mayor que el contenido de cenizas de los hechos a partir de aserrín de pino. Por lo que el mayor rendimiento del arroz no entrega una matriz más rica en carbono, sino más bien una matriz con alta cantidad de impurezas.

5.1.2.2 Análisis de la Química Superficial de los Carbones

En base al conocimiento de la química superficial de los precursores antes estudiada, ahora se analizarán los cambios que produjeron las distintas activaciones sobre la superficie de los carbones sintetizados, utilizando como herramienta de estudio los espectros de FTIR y además estos se podrán relacionar con el pH_{PZC},

estudiado por el método de drift, que permite conocer el pH en donde la carga superficial del sólido es nula.

5.1.2.2.1 Variaciones del espectro FTIR en los Carbones Físicos

La activación física es un proceso que deshidrata al precursor mediante altas temperaturas que provocan la ruptura entre los enlaces de carbono, eliminando los compuestos más volátiles. La activación en atmosfera inerte (nitrógeno), permite la remoción de los grupos funcionales según su estabilidad térmica, mientras que en una atmósfera oxidante como la de CO₂ se promueve la deshidratación térmica, pero también la descomposición selectiva de la matriz de carbono [16][15].

En el Gráfico 3 se pueden apreciar los cambios que las activaciones físicas causaron sobre los dos precursores. En ambas activaciones se observa que los compuestos con menor estabilidad térmica desaparecen, tales como la lactona (400-650°C) y el ácido carboxílico (250-400°C) [95], ambos grupos de carácter ácido, lo que contribuye a un aumento de la basicidad del carbón.

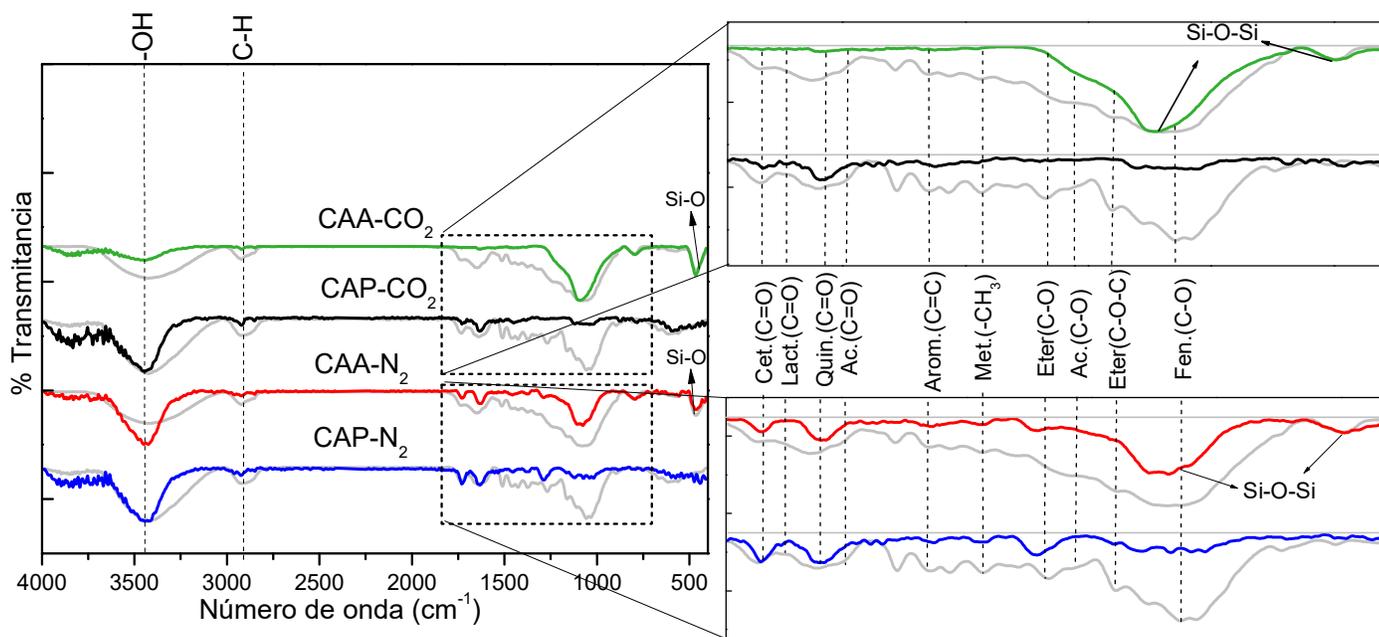


Gráfico 3. Comparación espectros FTIR carbones físicos. La curva gris corresponde al espectro del precursor en cuestión.

Los compuestos fenólicos de mayor estabilidad térmica (600-700°C)[95] disminuyen bastante su intensidad, lo cual se puede ver a los 3425 cm⁻¹, donde la banda ancha se enangosta y pierde altura hacia las longitudes menores, quedando hacia el otro costado la señal del -OH del agua, y alrededor de los 1055 cm⁻¹, donde es posible notar que la debilitación de la señal es más prominente en la activación con CO₂, lo que se observa con mayor claridad para los CAP, ya que en el espectro de los CAA se interpone la señal del enlace de Si-O-Si, que por su lado disminuye su presencia en el CAA-N₂, observándose los tres picos correspondientes a los enlaces

C-O de los alcoholes, no así en el caso del CAA-CO₂, en el cual no disminuye haciendo imposibles la tarea de verificar la existencia de fenoles en este carbón.

La señal de los alifáticos a los 1920 cm⁻¹ se debilita al punto de casi desaparecer en los carbones preparados con CO₂, misma situación se observa para los grupos aromáticos y los éteres cíclicos que incluso desaparece su señal en el CAA-CO₂. Mientras que la señal del enlace C-O del éter simple se mantiene con fuerza en el CAP-N₂, con menor intensidad en el CAA-N₂ y desapareciendo en los carbones tratados con CO₂.

Los grupos con mayor intensidad en los carbones preparados en atmosfera inerte son los de mayor estabilidad térmica, las cetonas (700-900°C) y las quinonas (800-900°C)[95], ambos grupos que atribuyen a un carácter básico del carbón. La quinona por su estabilidad es la más acentuada los carbones físicos, menos en el CAA-CO₂ donde se presenta con una intensidad casi apreciable. En cuanto a la cetona, se puede observar que su señal disminuye de la siguiente manera CAP-N₂>CAA-N₂>CAP-CO₂>CAA-CO₂, donde para este último la señal desaparece.

El comportamiento general de la descomposición de los grupos presentes, se condice con el observado por *Matos et al.* en el cual trabaja con algarrobo y observa que los grupos principales ácidos carboxílicos y fenoles desaparecen sobre los 600°C y que se mantiene principalmente grupos éteres, para ambos gases [15].

Si comparamos de forma más general, se tiene que la activación bajo un flujo oxidante es mucho más agresiva en la descomposición de los grupos funcionales de la superficie de un carbón activado, incluso a una menor temperatura de activación. Mientras que la activación con una atmosfera inerte se limita y permite hacer una eliminación controlada, según la estabilidad térmica.

Por otro lado, si se compara para un mismo tratamiento el comportamiento de los precursores es posible notar que, en el pino prevalecen por mayor tiempo los grupos superficiales, esto se puede deber al porcentaje de volátiles, que es superior que en el arroz. Como consecuencia, el calor actúa sobre una mayor masa de volátiles, que descompone poco a poco, permitiendo que al cabo de los 60 minutos de activación aún existan grupos funcionales en la superficie.

5.1.2.2 Variación del espectro FTIR en los Carbones Químicos

La activación química tiene la ventaja de poder activar un material a menores temperaturas, gracias a la acción del agente químico, que altera el curso de la pirolisis, promoviendo la deshidratación del precursor [6][67]. Trabajar a menores temperaturas permite la estabilidad de algunos grupos oxigenados, obteniendo carbones con mayor diversidad en cuanto a su química superficial. Dependiendo del agente químico a utilizar se acentuarán unos u otros grupos funcionales, además de los grupos que se formarán por la interacción del agente con la superficie del carbón[92][96].

A continuación, en el Gráfico 4 se comparan los espectros FTIR de los carbones sintetizados mediante activaciones químicas y se contrastan con el espectro de sus respectivos precursores. Al analizar la activación química con $ZnCl_2$, es posible afirmar que este método promueve la formación de ácidos carboxílico y la remoción de grupos básicos como cetonas, quinonas, aromáticos y éteres cíclicos. Sin embargo, los grupos fenólicos, de carácter ácido, también son removidos y como caso especial se observa que los grupos alifáticos se sobre expresan en el CAP-Zn, no así en el resto de los carbones químicos. Además, como marca de que los carbones fueron activados con $ZnCl_2$, se presenta la señal del enlace C-Cl alrededor de los 730 cm^{-1} , la cual es débil en ambos carbones [96].

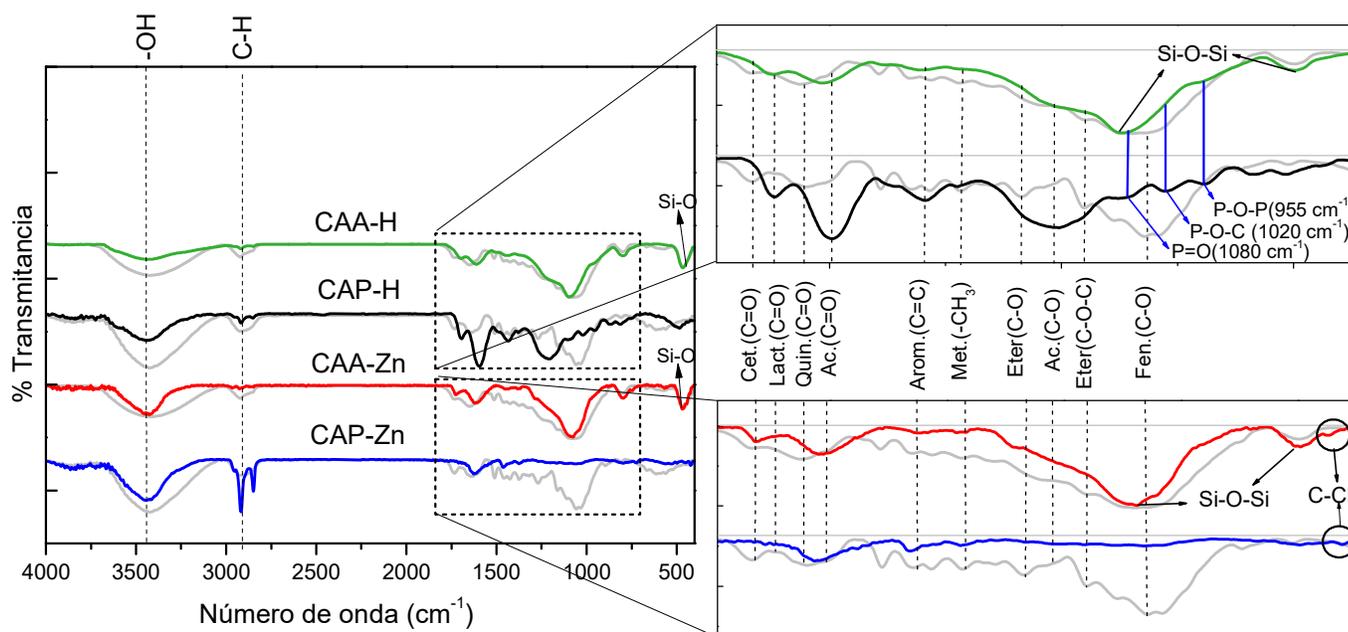


Gráfico 4. Comparación espectros FTIR carbones químicos. La curva gris corresponde al espectro del precursor en cuestión.

El comportamiento observado deja en evidencia, que la selección de los grupos funcionales no depende de la estabilidad térmica de los mismos, sino de la acción del agente deshidratante, ya que grupos tales como el fenol y éter, que tienen estabilidad por sobre los $600\text{ }^\circ\text{C}$, igual disminuyen su presencia.

Al comparar entre precursores es posible notar que la presencia de cetonas disminuye en ambos, pero permanece presente en menor intensidad en el CAA-Zn, mientras que para CAP-Zn desaparece. Un caso similar ocurre con el éter simple, donde permanece su señal en el carbón de arroz. En cuanto a los anillos aromáticos, se puede ver que bajan su intensidad en los dos precursores, pero, tienen mayor presencia en el carbón a base de pino. Por último, los grupos fenólicos, disminuyen su intensidad al punto de casi no percibirse en el CAP-Zn y en el CAA-Zn, que tiene involucrada la señal de la sílice, se pueden distinguir la señal

débil de algunos picos sobre la banda ancha del Si-O-Si, esto gracias a una leve disminución de esta última.

La activación química con H_3PO_4 , muestra por su parte una mayor presencia de grupos de carácter ácido, tales como lactonas y ácidos carboxílicos y la desaparición de grupos básicos como cetonas y quinonas, esto se debe a que, a diferencia del ZnCl_2 que es un ácido de Lewis por su capacidad de captar un par de electrones, el H_3PO_4 es un ácido moderadamente fuerte y triprótico, esto es que, puede liberar hasta tres protones H^+ , lo que lo convierte en un agente más agresivo y capaz de promover una mayor formación de grupos ácidos en la superficie del carbón [19].

Otras modificaciones que se observan bajo este método de síntesis son las bandas que aparecen en el rango entre los $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, propias de la activación con ácido fosfórico. La banda a los 955 cm^{-1} puede atribuir al enlace P-O-P, mientras que en los picos a 1020 y 1080 cm^{-1} se pueden encontrar las señales de los enlaces P-O-C y P=O respectivamente [89][92]. Estas señales se pueden apreciar con claridad en el carbón a partir de pino, pero no así para el de arroz, donde se interpone la señal de la sílice. A pesar de esto, aun así, es posible divisar la señal a los 955 cm^{-1} , donde la banda de la sílice decae, por lo que se puede afirmar la presencia de fosfato en el CAA-H. Por otra parte, las señales de fosfato comparten el mismo sitio que las las señales de los grupos fenólicos, esto trae consigo la dificultad de saber si estos grupos se encuentran presentes o no, ya que por la banda entre los $3200\text{-}3600$ sólo se da por conocido que estos disminuyeron su presencia.

Si se comparan los grupos de carácter ácido en ambos carbones, se puede ver una gran diferencia en la formación de ácidos carboxílicos, presentándose con gran fuerza en el CAP-H, tanto en su banda del enlace C=O como en la del enlace C-O. La señal de los ácidos carboxílicos en el CAA-H es menor, pero sin duda es más fuerte que en los carbones sintetizados con ZnCl_2 . La situación se repite para las lactonas, las cuales se presentan sólo en los carbones sintetizados con H_3PO_4 , con mayor intensidad en el CAP-H que en el CAA-H.

Por último, mencionar la presencia de grupos aromáticos que, a diferencia de los otros carbones, tanto físicos como químicos, estos aumentan su presencia en el CAP-H y disminuyen sólo un poco en el CAA-H, lo que es posible relacionar con la alta oxidación de grupos funcionales y su consiguiente degradación, fomentándose la formación de enlaces C-H y C=C, en la superficie.

A continuación, en la Figura 17 se realiza un cuadro resumen, para rescatar las principales características de las activaciones físicas y químicas, en cuanto a la temperatura de activación, el rendimiento y las características ácidas o básicas que aportan las activaciones con respecto a los grupos funcionales presentes, ya sea, bajo flujos de N₂ o CO₂ a altas temperaturas o con procesos de impregnación a bajas temperaturas con un ácido débil como el ZnCl₂ o fuerte, como el H₃PO₄.

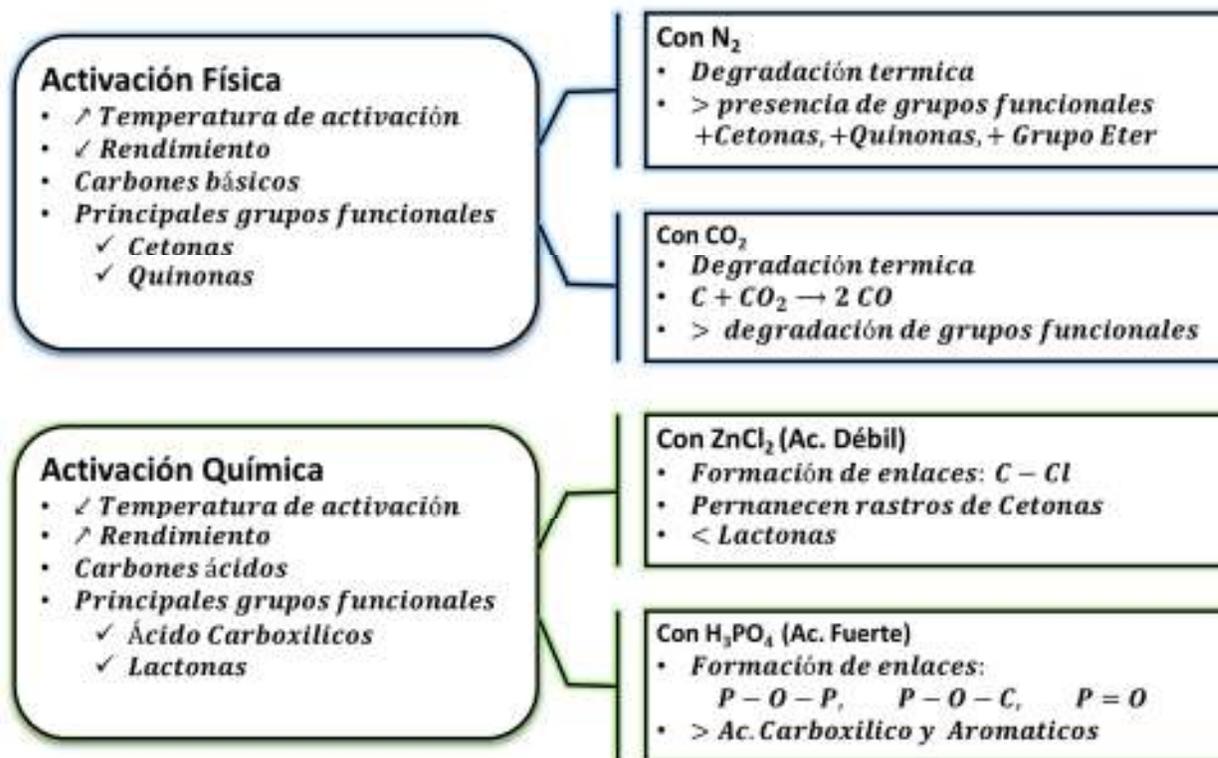


Figura 17. Cuadro resumen de las principales características de las activaciones físicas y químicas

5.1.2.2.3 Estudio del pH superficial

Para estudiar el pH superficial de los carbones se utilizó la técnica de pH variable o método de drift, el cual permite determinar la naturaleza química del material a través de su pH de carga cero (pH_{PZC}) o punto isoeléctrico. Este parámetro permite tener una noción de la carga que tendrá el carbón a un determinado pH, si el pH del medio es mayor que pH_{PZC} del carbón tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si pH < pH_{PZC} obtendremos una superficie predominantemente positiva.

La carga superficial depende principalmente de los grupos oxigenados sobre el carbón, por tal razón es importante relacionar el pH_{PZC} con el estudio previo de grupos superficiales, debido a que estos darán sentido al valor del pH_{PZC} encontrado para cada carbón.

A continuación, en el Gráfico 5 se muestran algunos de los resultados obtenidos por el método de drift y en la Tabla 9 se resume el resultado de todos los pH_{PZC} correspondientes a los carbones físicos y químicos en ambos precursores.

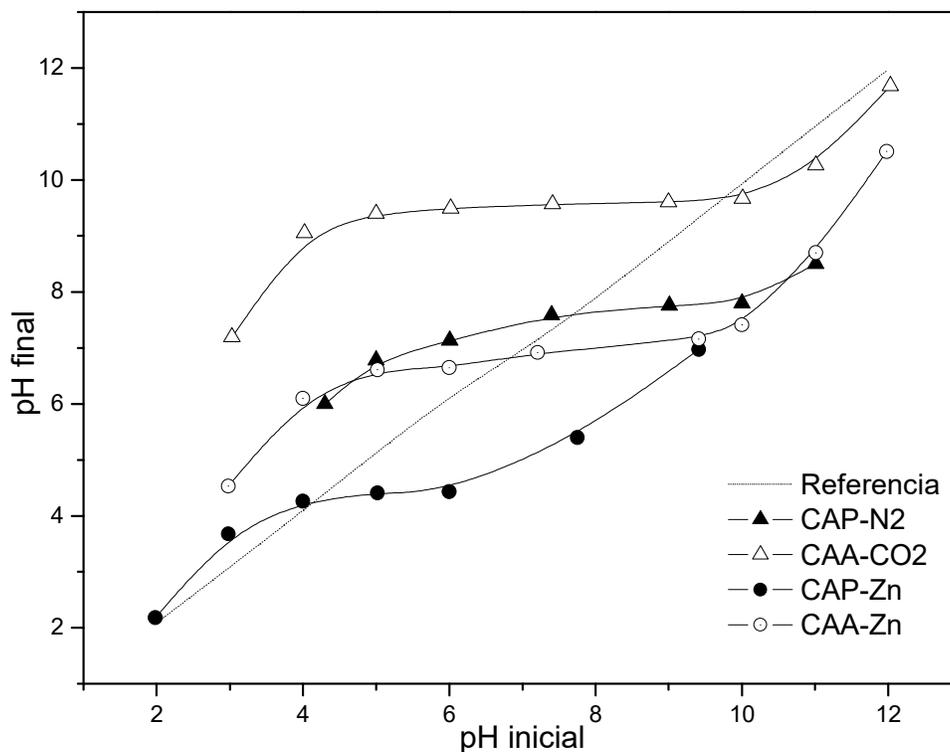


Gráfico 5. Método de drift para obtener el pH superficial.

Los resultados exhiben que las activaciones físicas ofrecen carbones básicos con pH_{PZC} entre los 7,8 y 9,5. Donde la activación con CO_2 es la que presenta en ambos precursores los pH superficiales más básicos, mientras que en la activación con N_2 el CAP- N_2 muestra el menor pH, no obstante, el CAA- N_2 , presenta un pH_{PZC} similar al obtenido con CO_2 .

Tabla 9. pH superficial obtenido por el método de drift para los carbones físicos y químicos, para los precursores de pino y arroz.

pH Superficial (pH_{PZC})			
Activación		CAP	CAA
Física	CO_2	9,5	9,3
	N_2	7,8	9,4
Química	H_3PO_4	3,5	3,0
	$ZnCl_2$	4,3	6,8

En cuanto a los carbones químicos, se observa que las activaciones con agentes ácidos cumplen su cometido y los carbones obtenidos tienen pH superficiales inferiores al neutro. Además, la fuerza de los ácidos se ve reflejada con claridad en los pH_{PZC} de los carbones, obteniéndose pH más ácidos para el H_3PO_4 , que es ácido fuerte de Brönsted y de pH moderados a casi neutros para el $ZnCl_2$, que es un ácido débil de Lewis [19]. Entre los carbones sintetizados con ácido fosfórico no hay mayor diferencia entre sus pH_{PZC} , lo cual puede deberse a la fuerza del ácido. En cambio, los carbones sintetizados con cloruro de zinc difieren más en sus pH, imponiéndose la naturaleza del precursor, antes que la del ácido.

Para hacer la conexión entre los grupos superficiales y el pH superficial se confecciona la Tabla 10, donde es posible ver los grupos presentes y su intensidad, para así relacionarlos con los pH_{PZC} de los carbones sintetizados.

Dentro de los carbones físicos se puede ver que predominan los grupos de carácter básico, tales como quinonas, cetonas y éteres, sin embargo, la presencia de estos es similar entre los carbones CAP- N_2 y el CAP- CO_2 , lo que no explica por qué el CAP- CO_2 tiene un pH_{PZC} más elevado que el del CAP- N_2 . La posible explicación, se plantea a través de la presencia de centros ricos en electrones deslocalizados, los cuales también confieren basicidad a los carbones activados [47].

Tabla 10. Resumen del análisis de química superficial de los carbones físicos y químicos a partir de pino y arroz. Señal: (x) nula, (✓) baja, (✓✓) media, (✓✓✓) alta.

Grupo funcional	Física N_2		Física CO_2		Química $ZnCl_2$		Química H_3PO_4		
	CAP- N_2 pH 7,8	CAA- N_2 pH 9,4	CAP- CO_2 pH 9,5	CAA- CO_2 pH 9,3	CAP-Zn pH 4,3	CAA-Zn pH 6,8	CAP-H pH 3,5	CAP-H pH 3,0	
Carácter Ácido	Ácidos carboxílicos	x	x	x	x	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓
	Lactonas	x	x	x	x	x	x	✓✓✓	✓✓
	Fenoles	✓	✓	✓	✓/x	✓	✓	✓/x	✓/x
Carácter Básico	Cetonas	✓✓	✓	✓	x	✓	x	x	
	Quinonas	✓✓	✓✓	✓✓	✓	x	x	x	
	Éteres	✓✓	✓	x	x	x	✓	x	
	Aromáticos	✓	✓	✓	x	✓✓	✓	✓✓✓	✓✓
	Alifáticos	✓	✓	✓	✓	✓✓✓	✓	✓	✓

Si se analizan los grupos presentes en los carbones químicos y sus pH_{PZC} , se puede ver que la presencia de ácidos carboxílicos tiene alta injerencia sobre los pH bajos, esto se puede sustentar en el CAP-Zn, carbón que tiene un pH_{PZC} de 4,3 y se diferencia de los demás solo por su presencia moderada de ácido carboxílico. Por su parte el CAA-Zn genera un equilibrio entre el ácido carboxílico y la presencia de la cetona, pero la cetona tiene una señal débil, por lo que la contribución final para llegar al pH neutro, debe tener relación con el contenido de cenizas del carbón.

Los carbones sintetizados bajo el agente fosfórico, tienen pH superficiales más ácidos y esto se ve respaldado por la presencia de ácidos carboxílicos y la incorporación de lactonas, grupos que no se presentaron en las síntesis con ZnCl_2 . También para estos carbones se presentan señales de anillos aromáticos y alifáticos, pero estos tienen poca influencia en el pH superficial.

5.1.2.3 Selección de carbones

En vista de los antecedentes recopilados hasta ahora sobre las características de los carbones sintetizados, se realizó una selección preliminar dentro de la investigación, con el objeto de focalizar el estudio en los materiales más promisorios para la adsorción de arsénico.

5.1.2.3.1 Selección del Precursor

En un principio se escogieron dos precursores que cumplieran con ser desechos agroindustriales, disponibles y de bajo costo. Sin embargo, para seleccionar el precursor más apropiado para cumplir con el objetivo de la investigación se realizaron análisis de química superficial, los cuales arrojaron diferencias marcadas entre ambas materias primas.

Las principales diferencias en cuanto a la composición, entregadas por el análisis próximo, son la cantidad de cenizas y de volátiles en el pino y el arroz. Por una parte, la baja cantidad de cenizas favorece la pureza de los carbones sintetizados a partir de pino, pero lo pone en desventaja su elevada cantidad de volátiles, ya que esto va en desmedro del rendimiento de la síntesis, no así para el arroz que consigue altos rendimientos bajo cualquiera de los métodos.

No obstante, el alto rendimiento del arroz, no es solo consecuencia de su porcentaje de volátiles, sino también de la presencia de cenizas en la estructura de los carbones. Estas cenizas, consideradas impurezas, componen la mayor desventaja del arroz y no solo por estar presente en alta cantidad, sino también por su alto contenido de sílice, el cual fue encontrado a través del análisis de infrarrojo tanto en el precursor, como en los carbones preparados a partir de arroz.

En ensayos preliminares donde se mezclaron soluciones de arsénico con el CAA, el sólido en agitación mostro un comportamiento hidrofóbico, acumulándose en gran parte en la superficie de la solución y detrás los baffles del reactor, además,

a altas velocidades formo micelas. Luego, La presencia de sílice en los carbones, podría no suponer un problema directo en la adsorción de arsénico, ya que tiene un carácter neutro y no lo rechazaría. Pero este mismo carácter neutro o apolar, es el que la hace hidrofóbica [97], lo que sumado a su alta cantidad sobre la superficie y la baja presencia de grupos funcionales oxigenados provoca sobre el carbón el efecto hidrofóbico observado.

El carácter hidrofílico de un carbón activado favorece la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua [43], hecho importante para utilizar este tipo de materiales en el tratamiento de aguas, ya que la etapa de difusión del soluto hacia los poros internos del carbón se ve facilitada, en caso contrario, al ser un material hidrofóbico se forma una barrera que dificulta la difusión, hecho que se ve empeorado por la disminución del área de contacto con la solución, ya que se deposita en la superficie sin lograrse un mezclado completo.

Dada las previas discusiones, se concluye la selección del precursor, resolviendo seguir la investigación con el aserrín de pino, que es un material de alta pureza e hidrofílico, y se asume como un costo de oportunidad su bajo rendimiento de síntesis. La cascarilla de arroz para esta investigación se deja de lado, por sus altos niveles de cenizas, pero se debe tener en cuenta que, en trabajos anteriores con este material se ha logrado disminuir sus niveles de cenizas y aumentado su porosidad, al realizarle pre y post-tratamientos de lavado con ácidos [20], idea no considerada, ya que aumenta y acompleja el método de síntesis, sin asegurar por si solo la adsorción de arsénico.

5.1.2.3.2 Selección de los métodos de síntesis

Se cerrará la investigación hacia el estudio de dos métodos de síntesis, uno físico y uno químico, selección guiada por los resultados obtenidos con anterioridad sobre las características superficiales de los carbones sintetizados a partir de aserrín de pino y la idea de tener dos tipos de carbones con diferentes características, acidas o básicas, rendimientos bajos o altos y distintos grupos superficiales.

Entre los métodos físicos, es posible ver que en ambas síntesis se obtienen carbones básicos, pero con diferentes pH superficiales, de 7,8 para el de N₂ y 9,5 para el de CO₂. Además, se encontró que comparten la mayoría de los grupos superficiales, con la salvedad de que el preparado en atmosfera inerte tiene una mayor presencia de cetonas y exhibe éteres, mientras que el oxidado con CO₂ nuestra una menor cantidad de cetonas y no presenta éteres. Por último, se pudo observar que el rendimiento con N₂ es mayor que con CO₂.

Analizando cada uno de los resultados de forma independiente a los otros factores y relacionándolos con los objetivos de la investigación, se puede formar un criterio de selección. En el caso del pH superficial se tiene que, dependiendo del pH del medio la carga superficial del carbón cambia. Para pH mayores al pH_{PZC}

predomina una carga negativa y a menores predominan cargas positivas [26]. Debido a que la sal de arsénico disuelta en agua forma aniones a pH mayores a 2,25, interesa tener una superficie cargada positivamente para captar y adsorber el arsénico. En la representación de la Figura 18 se esquematiza la carga superficial de los carbones físicos al cambiar el pH del medio y el CAP-CO₂ por tener un pH_{PZC} más básico, tiene un mayor rango de pH para el cual la carga predominante en la superficie es positiva. Por tanto, según este estudio es favorable la activación con CO₂.

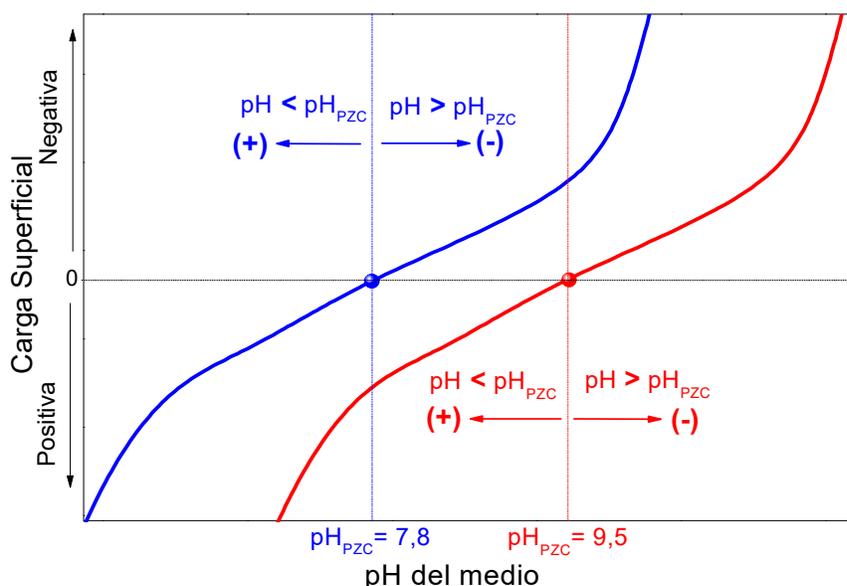


Figura 18. Representación de la carga superficial según el pH del medio, para los carbones CAP-N₂ (azul) y CAP-CO₂ (rojo).

El pH superficial se relaciona con los grupos oxigenados, pero a primera vista se puede observar que, aunque los grupos básicos predominan en el CAP-N₂, el CAP-CO₂ tiene mayor pH, hecho que se atribuye a los electrones deslocalizados de la estructura. Su presencia debería ionizar positivamente la estructura del carbón en medios ácidos, lo que favorecería la adsorción del arsénico. Luego, independiente de la mayor presencia de grupos oxigenados básicos en el CAP-N₂, debería seguir siendo más eficiente el CAP-CO₂.

Al evaluar el factor rendimiento en los carbones físicos se tiene que el carbón sintetizado bajo el flujo de N₂ tiene un 2,6% más de rendimiento que el preparado bajo CO₂. La variación del rendimiento no es realmente significativa a nivel macro, pero puede serlo a nivel microporoso, ya que investigaciones previas han mostrado que, con las mismas condiciones de síntesis a las utilizadas en este trabajo, se obtienen, para un precursor determinado, áreas superficiales notoriamente inferiores para la síntesis bajo N₂ que para CO₂ [15][16], como se puede observar en la Tabla 11. Esto explicaría la mayor cantidad de masa producida del CAP-N₂, la cual iría de la mano de una menor porosidad del sólido. Pero sin duda para el proceso de adsorción es de mayor importancia la porosidad del material que el

rendimiento, sobre todo para un porcentaje tan bajo de diferencia entre los rendimientos obtenidos.

Por último, notar la síntesis física con N₂ se realiza a 900°C, mientras que la con CO₂ a 800°C, temperaturas a las cuales, según estudios previos, se obtiene su óptimo en área superficial BET [16]. Llevando esto a nivel de producción y gastos energéticos, se tiene un plus al seleccionar la producción de CAP-CO₂, ya que necesita 100°C menos para desarrollar una mayor porosidad y 200°C menos para obtener la misma porosidad, como se puede observar en la Tabla 11, que se exponen los resultados del estudio realizado por *Cordero et al.* donde analiza la temperatura versus la porosidad en madera de apamate, tanto para CO₂ como para N₂.

Tabla 11. Estudio de temperaturas versus área superficial realizado por *Cordero et al.*
Tabla adaptada [16].

Área superficial BET (m²/g)		
Temperatura	CA_{CO2}	CA_{N2}
600	426	360
700	570	388
800	770	519
900	548	590

Para los carbones químicos es posible realizar una evaluación análoga, bajo los mismos parámetros. En general, la síntesis química propicia la formación de superficies ácidas por dos motivos, una de ellas es que los tratamientos a bajas temperaturas de activación permiten la prevalencia de los grupos ácidos poco termoestables y la segunda razón es que la composición química de los agentes deshidratante interactúa con la superficie de del precursor y parte del compuesto queda enlazado en la estructura del carbón final. Bajo éste fenómeno de activación se obtuvieron dos carbones ácidos de pH superficial de 3,5 para el CAP-H y de 4,3 para el CAP-Zn, ambos con presencia de ácidos carboxílicos en su superficie, pero donde el carbón activado con H₃PO₄, muestra una mayor cantidad del mismo, además de presentar lactonas.

Si se realiza un análisis análogo al realizado para la Figura 18 se podría observar que, ambos carbones químicos por tener un bajo pH_{PZC}, contarían con un rango acotado para el cual la superficie del carbón estuviera cargada negativamente. El CAP-H tiene un gran potencial adsorbente, debido a su alta cantidad de grupos oxigenados en la superficie, lo cual el CAP-ZN no tiene, pero su potencial es apropiado para moléculas cargadas positivamente, ya que se encuentra en el extremo opuesto al CAP-CO₂, exhibiendo para un amplio rango de pH superficial positivo. Sin embargo, no es idóneo para la adsorción de As(V), y sólo un

poco más lo es el CAP-Zn, por tener un pH_{PZC} más alto, dejando un rango a las cargas positivas entre pH 2 y 4,3.

Por otro lado, según estudios anteriores, donde se compara el área superficial de carbones activado químicamente con H_3PO_4 y $ZnCl_2$ para un mismo precursor, se obtiene de forma general que los carbones impregnados con $ZnCl_2$ tienen mayor área superficial que los activados con H_3PO_4 [19][20]. A continuación, en la Tabla 12, se exhiben los resultados obtenidos por *Cordero et al.*, el cual trabaja con las mismas condiciones de activación utilizadas en este trabajo y estudia la influencia del radio de impregnación sobre el desarrollo de área superficial de carbones activados con H_3PO_4 y $ZnCl_2$.

Tabla 12. Estudio de radios de impregnación versus área superficial realizado por *Cordero et al.*
Tabla adaptada [19]

Área superficial BET (m^2/g)		
Radio de Impregnación	CA_{ZnCl_2}	$CA_{H_3PO_4}$
1%	30	188
5%	561	414
35%	2485	1987
65%	2001	1569

La causa de este comportamiento, se atribuye precisamente a uno de los fenómenos presentados en la activación química, el enlazamiento de partes del agente deshidratante en la estructura del carbón. En el caso de la activación con H_3PO_4 , lo hace a través de los enlaces formados por P-O-C, P=O y P-O-P, lo que se ha observado podría provocar que parte de la porosidad del material sea bloqueada por los compuestos de fósforo, liderando un decrecimiento del área superficial. En el caso del carbón activado con $ZnCl_2$ se forman enlace C-Cl, pero de manera casi despreciable, siendo el resto de la sal fácilmente removida por las etapas de lavados, desbloqueando así los posibles poros obstruidos con el agente químico, sin embargo, este proceso no es igual de efectivo para el CAP-H, por las razones ya expuestas [20].

Esta explicación, es compatible con los rendimientos obtenidos para las activaciones químicas, las cuales son prácticamente iguales, ya que, no se trata de que el CAP-H desarrolle una menor porosidad que el CAP-Zn, como sucede en los carbones físicos, sino que la porosidad obtenida por la activación con H_3PO_4 se ve deprimida debido al bloqueo de los poros por el mismo agente químico, lo que hace que la masa final obtenido antes del lavado sea similar bajo la misma temperatura de activación.

En definitiva, el carbón químico que se mantendrá para seguir adelante con los estudios será el CAP-Zn, por su pH superficial y por su área superficial. Claramente a primera vista se puede observar que según el pH_{PZC} es más conveniente el uso del CAP-CO₂, sin embargo, se busca tener más de una opción en caso de que otras propiedades influyan en la adsorción del arsénico.

5.1.2.4 Estudio de Área BET de carbones seleccionados

Los carbones activados se caracterizan por sus altas áreas superficiales, la cual es de alta relevancia en los procesos de adsorción. Es por ello que a los carbones seleccionados se les realizaron estudios de área y para esto, fueron sometidos a adsorción de N₂ a 77 K, para realizarles el estudio de multipuntos para encontrar su área superficial BET. Los resultados encontrados se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Área superficial BET de los carbones CAP-CO₂ y CAP-Zn.

Área superficial BET	
Muestra	S_{BET} (m²/g)
CAP-CO₂	766
CAP-Zn	458

A partir de los resultados se puede ver que el área obtenida para el CAP-CO₂ es mayor en aproximadamente 300 (m²/g) al del CAP-Zn, aun así, ambos tienen áreas moderadas con respecto a otros estudios en distintos precursores. Por ejemplo, en carbones físicos activados con CO₂, se puede nombrar la madera de algarrobo que en condiciones similares desarrollo un área BET de 1167 (m²/g) [15][84].

Sin embargo, si volvemos al artículo del cual fueron tomadas las condiciones de activación, podemos observar que la apamate activada con CO₂ bajo las mismas condiciones se obtuvo un material con área de 770 (m²/g), por lo que se encuentra un material similar en área superficial [16].

En cuanto a la activación química, se obtuvo resultados similares a los reportados por *Cordero et al.* (Ver Tabla 12), bajo las mismas condiciones de activación, donde el apamate impregnado al 5% desarrolla un área de 561(m²/g) [19]. Además, es importante explicar, que se seleccionó, las condiciones de activación con un 5% de radio de impregnación, y no el radio de impregnación, encontrado por *Cordero et al.* para la mayor área superficial, que se daba bajo un 35% con 2485 (m²/g), porque lo que se deseaba era obtener un carbón con pH superficial intermedio, y las condiciones de activación seleccionadas daban un carbón químico con pH superficial de 6 [19], sin embargo en este estudio se obtuvo un CAP-Zn con pH_{PZC} de 4,3. Esta determinación se basó principalmente en la

importancia del pH superficial que se ha demostrado ser una variable relevante dentro de la adsorción de arsénico [22][23][53].

5.1.3 Adsorción de arsénico en carbones seleccionados

La adsorción de arsénico fue realizada bajo una concentración inicial de As(V) de 5.000 $\mu\text{g/L}$, en un reactor batch con 200 ml de solución que contenía 1 g/L de CA. Las pruebas fueron realizadas para CAP-CO₂ y CAP-Zn a pH 4 y 7. Además, se utilizó como punto de comparación el carbón comercial Merck, seleccionado principalmente por su alta área superficial, de 1313 (m^2/g) y su pH superficial básico ~ 8 [23]. Además de ser el carbón utilizado por *Yürüm et al.* en la siguiente etapa de impregnación de hierro, por lo que es importante seguir sus cambios con respecto de los carbones propios.

Los resultados obtenidos de las cinéticas de adsorción se pueden observar en el Gráfico 6 y en la Tabla 14 se encuentran los porcentajes de adsorción en base a la concentración inicial y cantidad de carbón, ya mencionados anteriormente.

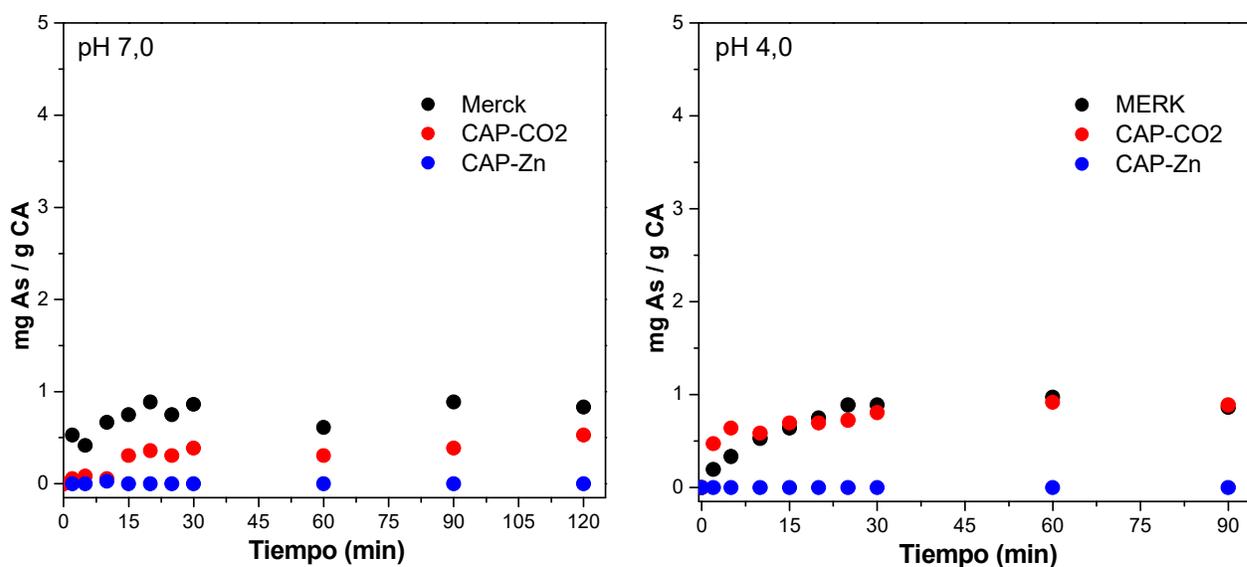


Gráfico 6. Cinéticas de adsorción para los carbones pre-seleccionados y la referencia, el carbón comercial Merck.

De las cinéticas de adsorción es posible notar que los carbones que adsorben, el CAP-CO₂ y el Merck, alcanzan el equilibrio de adsorción ambos alrededor de los 30 min iniciado el proceso. A pH 7, se puede ver que la adsorción del Merck es mayor que la obtenida por el carbón de elaboración propia, un 14,3% versus un 6,6%. Sin embargo, a pH 4 el CAP-CO₂ se iguala al Merck en capacidad de adsorción, 15,9%. Lo que indica que entre ambos hay una diferencia a nivel de grupos superficiales, lo que se verificó, como se ver más adelante.

Tabla 14. Porcentaje de adsorción de As(V), a partir de una solución de 5.000 µg/L con 1 g/L de carbón activado.

% Adsorción de As		
Carbón	pH	
	7	4
MERCK	14,3%	15,9%
CAP-CO₂	6,6%	15,9%
CAP-Zn	0%	0%

En cuanto a porqué se da la adsorción de arsénico en los carbones CAP-CO₂ y Merck y no en el CAP-Zn, y porqué se adsorbe más a pH 4, se puede atribuir en mayor razón al pH superficial de los carbones, donde el arsénico es a fin a adsorberse en carbones básicos, que a pH 4 y 7, estarán cargados positivamente y mientras más lejos uno se encuentra del equilibrio de cargas (pH_{PZC}), como sucede en una solución a pH 4, mayor es la cantidad de carga positiva, la cual es afin al As(V), ya que hay que recordar que la especiación predominante del As(V) a pH inferiores a 6,9 es negativa, H₂AsO₄⁻. El CAP-Zn por su parte al tener un pH_{PZC} de 4,3, tiene una superficie cargada negativamente para un pH de solución 7, por lo que existe repulsión hacia el compuesto H₂AsO₄⁻ y a pH 4, muy cerca del punto de carga cero, aún hay cargas positivas que causan rechazo, en menor medida, pero rechazo finalmente.

Además, no se descarta una posible atribución del hierro, presente inicialmente en las cenizas de la estructura del pino, sobre la capacidad de adsorción de los carbones básicos. Pero que, debido a la baja concentración de cenizas en el precursor, su aporte es bajo. Esto se puede ver en otros carbones físicos sintetizados a partir de cascara de coco, turba y de coque, que al tener mayor cantidad de cenizas y por tanto de hierro, entre 3% y 5,5%, adsorben más arsénico entre 2,4 y 4,9 (mg/g) [53]. En el CAP-Zn, este efecto del hierro, se vería disminuido porque aunque halla hierro en la superficie, las cargas negativas debido al pH_{PZC} de 4,3, serían de mayor relevancia repeliendo el arsénico y anulando la acción del metal, que además está en bajas concentraciones [22].

Si los resultados los llevamos a capacidad máxima de adsorción se obtiene que el CAP-CO₂ adsorbe 0,40 y 0,79 (mg/g) a pH 7 y 4 respectivamente, una adsorción que es baja pero no despreciable, si se observa la Tabla 4 donde hay un alto rango de adsorción entre 0,034-204 (mg/g), pero para desechos agroindustriales como cuesco de damasco y remolacha de azúcar, la capacidad de adsorción es de 0,034 a pH 4,7 y de 0,691 a pH 9, respectivamente, ambas posteriormente modificadas con hierro para aumentar su capacidad de remoción de As(V) [11].

5.2 Modificación del carbón activado: Impregnación con Hierro

5.2.1 Caracterización de los Carbones modificados

Los carbones sintetizados CAP-CO₂ y CAP-Zn, y el carbón de referencia Merck, fueron sometidos a una modificación con hierro, para mejorar sus capacidades de adsorción de arsénico. La metodología para realizar la modificación contempla una etapa de oxidación del carbón, previo a la impregnación con hierro. La etapa de oxidación tiene el objetivo de aumentar los grupos funcionales disponibles para la reacción con el metal y por tanto mejorar el porcentaje de hierro incorporado al carbón activado [23][24][26]. Por esta razón se planteó el objetivo de estudiar la influencia de la etapa de oxidación sobre el proceso de impregnación. Para ello, se hicieron dos tipos de carbones modificados, uno con la etapa de oxidación y otro sin esta y fueron denominados CAX-Y-Oxi-Fe y CAP-X-Y-Lav-Fe respectivamente. Para caracterizar estos carbones se realizaron estudios de química superficial a través de FTIR, pH superficial y pruebas de XRD y para conocer la estructura física de los carbones, se estudió su área superficial a través de BET.

5.2.1.1 Análisis FTIR

Se realizaron pruebas de FTIR sobre los carbones virgen, los impregnados sin previa oxidación y los con oxidación, con el fin de observar el cambio sobre los grupos funcionales. Los resultados se exhiben en el Gráfico 7, donde se puede observar que los principales grupos involucrados son los fenoles, los alcanos y los ácidos carboxílicos. Y en menor medida se ven cambios de los grupos aromáticos y cetonas.

El carbón Merck, que es el carbón de referencia, no muestra cambios en sus grupos funcionales presentes, ni para el carbón sin oxidar ni para el oxidado, sin embargo, existe un aumento en los ácidos carboxílicos y las cetonas. Con respecto a los fenoles, no es claro el aumento, ya que el carbón base tiene inicialmente una gran presencia de estos, pero se observa un leve aumento de la zona alrededor de los 3400 nm⁻¹.

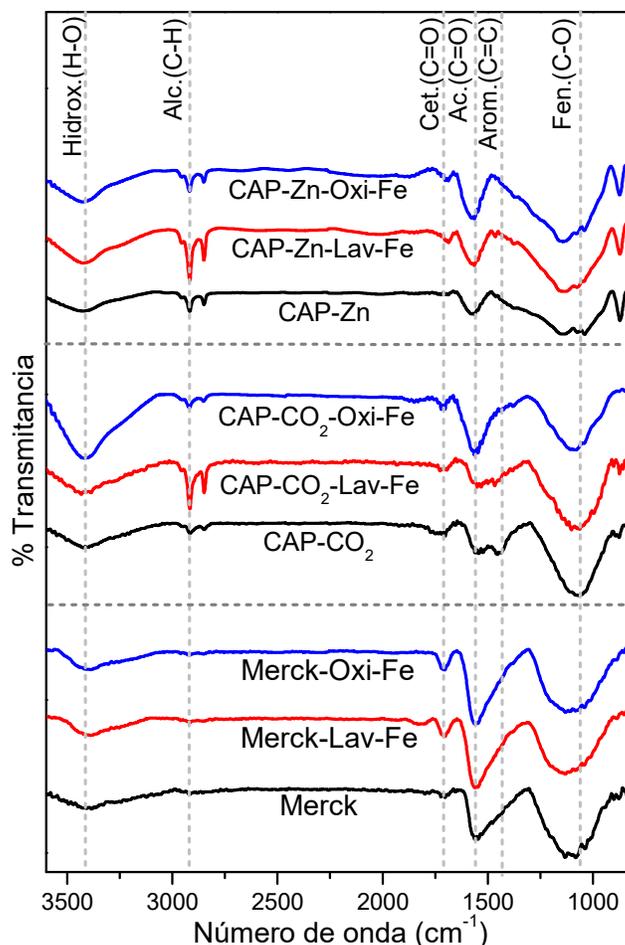


Gráfico 7. FTIR de los carbones base y de los impregnados sin y con oxidación.

En cuanto al CAP-CO₂ es posible ver que tanto el proceso de impregnación sin oxidación como el con oxidación, traen consigo cambios en los grupos superficiales. El CAP-CO₂-Lav-Fe disminuye su presencia de grupos aromáticos y aumenta, en forma considerable los grupos alifáticos. En cambio, sí es oxidado, el nuevo carbón tiende a parecerse a la química superficial del carbón Merck, con una alta presencia de ácidos carboxílicos, algunas cetonas, con la diferencia de que desarrolla una mayor cantidad de grupo fenólicos. En estudios previos, se observó que la mayor contribución del proceso de oxidación es de grupos carboxílicos y fenólicos, donde los primeros tienen la mayor contribución [23][24].

La tendencia del carbón CAP-CO₂ hacia la formación de una superficie química parecida a la del Merck, explicaría por qué este último no tiene mayores cambios en sus grupos superficiales. Inclusive si se analiza el cambio del CAP-Zn, sucede algo parecido, su carbón oxidado tiende a presentar ácidos carboxílicos y una baja cantidad de cetonas y fenoles. Sin embargo, el cambio del CAP-Zn-Oxi-Fe con respecto a su carbón base no es prominente, aumenta la cantidad de ácidos, pero en una razón reducida con respecto a carbonos básicos, sin lograr superar el nivel de fenoles.

En cuanto al CAP-Zn-Lav-Fe, se puede notar que sobreexpresa los grupos alifáticos al igual que el CAP-CO₂-Lav-Fe, lo que tiene que deberse a alguna característica del carbón de pino, que no muestra el carbón comercial. Y puede ser causa de la temperatura y de las ondas microondas aplicadas al carbón sin oxidar, afectando sus enlaces C-C disponibles. Los carbonos oxidados no presentan este fenómeno, ya que, luego de ser oxidados aumentan los grupos oxigenados, disminuyendo así los enlaces C-C disponibles. De acuerdo con *Shen et al.* durante la oxidación con KMnO₄ la superficie del carbón se reestructura y los enlaces grafíticos C-C empiezan a desaparecer, mientras que la cantidad de grupos carbón-oxígeno incrementan [98].

5.2.1.2 Área superficial BET

Se ha observado en todos los estudios realizados para impregnar hierro, por distintos métodos, que el área superficial de los carbonos sufre una disminución, en mayor o menor grado. En el estudio realizado por *Zhang et al.* observa una reducción de 1026 a 807 m²/g [25], obteniendo un 8 % de contenido de hierro, mientras que *Yürüm et al.* observa una disminución de 1313 a 43 m²/g para el carbón sin oxidar y a 26 m²/g para el carbón oxidado, obteniendo un contenido de hierro de 19% y 20% respectivamente[23]. La disminución del área es atribuida principalmente al bloqueo y llenado de poros por acción de las partículas de hierro. Pero también se demostró contribución por parte de la etapa de oxidación, la cual se debe a la modificación que realiza en la superficie del carbón, sobre los grupos funcionales, y como consecuencia hay un aumento en el porcentaje de mesoporos

que disminuye el área total. Esta disminución depende de la fuerza del agente oxidante [26].

En la Tabla 15 se pueden observar los resultados obtenidos para los carbones propios. Se observa una disminución del área, en ambos carbones, tal como se esperaba. Sin embargo, la pérdida de área en el CAP-CO₂-Lav-Fe es casi despreciable con respecto a la observada para el CAP-Zn-Lav-Fe. Mientras que para los carbones oxidados la caída del área es mayor para el CAP-CO₂.

Tabla 15. Áreas superficiales BET obtenidas para los carbones modificados con o sin oxidar.

Área superficial BET (m²/g)		
Carbón	CAP-CO₂	CAP-Zn
Base	766	458
-Lav-Fe	729	291
-Oxi-Fe	484	248

El comportamiento observado tiene relación con el contenido de grupos ácidos en la superficie del carbón, principalmente de ácidos carboxílicos y fenoles. Relación detectada por *Cheng et al.* y *Muñiz et al.*, donde observan que la cantidad de hierro impregnada en los carbones bajo estudio tiene relación directa con la cantidad de grupos carboxílicos y fenólicos que existe en la superficie del carbón [24][26]. De hecho, *Muñiz et al.* plantea la existencia de una adsorción selectiva del hierro sobre estos grupos, acompañada por una adsorción no selectiva dependiente del área y la carga superficial. Esta última sería la que predominaría sobre el CAP-CO₂-Lav-Fe, ya que, su química superficial es escasa en grupos carboxílicos y fenólicos, lo que lleva consigo una pobre impregnación de hierro que se ve reflejada en un área superficial similar a la del carbón virgen.

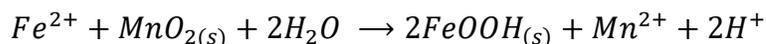
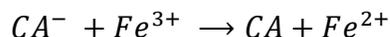
No así, para el CAP-Zn que presenta estos grupos, sin la necesidad de ser oxidado y su disminución de área al ser impregnado es sustancial. Posteriormente, cuando es oxidado, se puede apreciar desde el FTIR del Gráfico 7, que hay un leve aumento en la presencia de ácidos carboxílicos, pero en general su química superficial no tiene cambios sustanciales y esto se ve reflejado en que el área del CAP-Zn-Oxi-Fe no varía notoriamente con respecto a su carbón sin oxidar.

5.2.1.3 Análisis XRD

El análisis de difracción de rayos X se fue llevado a cabo sobre los carbones oxidados e impregnados, ya que, deberían ser los que mayor porcentaje de hierro tienen incorporado. Y se les realizó, para verificar la presencia de hierro en la superficie y su estructura cristalina presente. Según reportes anteriores, las deposiciones de hierro pueden ser cristalinas o amorfas. Sin embargo, en los casos que se encuentran patrones de XRD amorfos, se pueden deber a que las muestras

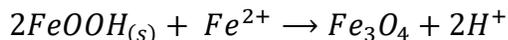
tienen una baja deposición de hierro, con baja concentración y/o con la formación de partículas muy pequeñas para emitir difracción [26].

Por otro lado, en los estudios que se han logrado ver fases cristalinas del Fe^{+3} , se han reconocido la maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$), magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha-FeOOH$) y hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) [23][25]. En particular para la impregnación realizada con el método con microondas hidrotermal, llevado a cabo por *Yürüm et al.* se encontró que las fases presentes eran la goethita ($\beta-FeOOH$) y hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), las cuales se presentaban según el tiempo de exposición al tratamiento hidrotermal. A los 3 min la principal fase cristalina era la de $\beta-FeOOH$, sin embargo, a los 6 y 9 min se forma y mantiene la fase $\alpha-Fe_2O_3$, sin presencia de $\beta-FeOOH$. Esta transformación *Yürüm et al.* la explica a través de parte del mecanismo planteado por *Zach-Maor et al.* para la adsorción específica del hierro, que se da en presencia de óxido de manganeso, el cual proveniente de la etapa de oxidación [99],



Así, inicialmente los iones de Fe^{+3} reaccionarían con los grupos funcionales negativos del carbón, tales como ácidos carboxílicos y fenoles, reduciendo el hierro a Fe^{+2} y el cual reaccionaría posteriormente con los residuos de MnO_2 de la superficie del carbón oxidado y se adsorberían como $\beta-FeOOH$. Para finalmente con el tiempo y por efecto del calor se transformaría completamente a $\alpha-Fe_2O_3$ [23].

Sin embargo, el mecanismo completo planteado por *Zach-Maor et al.* incluye una tercera reacción, en la cual se postula que los remanentes de Fe^{+2} siguen reaccionando con $\beta-FeOOH$, para finalmente formar magnetita (Fe_3O_4), que es la fase que se aprecia al realizar impregnación de hierro, con la anterior etapa de oxidación con $KMnO_4$ [99].



En el Gráfico 8 se puede observar el resultado obtenido para el análisis XRD de los carbones CAP- CO_2 -Oxi-Fe y CAP-Zn-Oxi-Fe. A partir de ellos se puede ver en su mayoría una estructura amorfa, que representa al carbón activado, sin embargo, el CAP-Zn-Oxi-Fe igualmente presenta algunos picos débiles y anchos de las fases $\beta-FeOOH$ y Fe_3O_4 , que el CAP- CO_2 -Oxi-Fe no presentó. Los picos anchos denotan la existencia de cristales pequeños y si además son débiles deja en evidencia la pequeña cantidad que se encuentra presente [25].

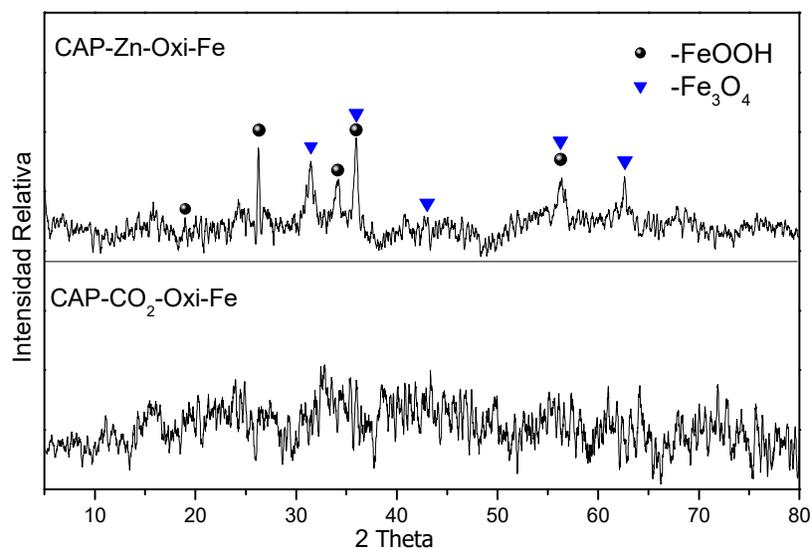


Gráfico 8. Análisis XRD de los carbones oxidados e impregnados con hierro.

Con respecto a los resultados obtenidos por a *Yürüm et al.*, para la impregnación con el método hidrotérmal con microondas, que fue el método utilizado en este estudio, se obtuvo la primera etapa de precipitación de la β -FeOOH, sin embargo, no se forma α -Fe₂O₃, sino que se encuentra la fase cristalina Fe₃O₄, encontrada por *Zach-Maor et al.* en un método de impregnación de mezclado, donde se pone en contacto al carbón con FeCl₃·6H₂O a una concentración de 0,18 M en agitación por 2 hr a temperatura ambiente. Luego lo que se puede ver, concluir a primera vista, es que la concentración de FeCl₃·6H₂O es importante en el proceso de impregnación, ya que, la concentración utilizada en este trabajo es la misma que la utilizada por *Zach-Maor et al.* y se termina obteniendo Fe₃O₄, mientras que *Yürüm et al.* utilizó el doble de concentración y este exceso de hierro, ya sea, en forma de Fe⁺² o Fe⁺³, aporta a la formación de α -Fe₂O₃. Por último notar que, a un mayor tiempo de reacción se hubiera esperado encontrar solo una fase de hierro, Fe₃O₄, como sucede para *Zach-Maor et al.*

Por otro lado, que el carbón CAP-CO₂-Oxi-Fe, no presente picos en su gráfico no descarta la formación de fases cristalinas, sino que los cristales son tan pequeños que no son capaces de difractar una señal legible. Sin embargo, queda en evidencia que las características de la superficie del carbón químico son más adecuadas que la que las del físico para la formación de cristales y si volvemos al gráfico del FTIR, se puede ver que la mayor diferencia es la razón entre grupos fenólicos/carboxílicos, donde el CAP-Zn-Oxi-Fe presenta más grupos fenólicos. Esto toma sentido si se observa el estudio de *Zach-Maor et al.* donde trabaja con un carbón que no presenta grupos carboxílicos, pero si presenta fenólicos. El carbón es pre-tratado con KMnO₄, manteniéndose sin ácidos carboxílicos, pero aumentando su cantidad de fenoles y luego de ser impregnado se obtiene una fase cristalina de Fe₃O₄ [99].

Por último, es importante destacar que se ha mostrado que todas las fases antes mencionadas tienen la capacidad de adsorber arsénico y que su estado oxidado le confiere mayor influencia en la remoción de arsénico [10]. Y por tanto al incorporar estas partículas en la superficie del carbón, mejoran la capacidad de adsorción de este último.

5.2.1.4 pH superficial (pH_{PZC})

El pH superficial de los carbones tratados con hierro aumenta cuando se trata de carbones ácidos y lo disminuyen en el caso de ser básicos, debido al cambio en química superficial que causa el hierro una vez se adsorbe sobre el carbón. Y esto se relaciona con la hipótesis de que el hierro se enlaza a los grupos oxigenados de la superficie, neutralizando la naturaleza básica o ácida del carbón activado [22].

Por otro lado, los tratamientos de oxidación, también cambian el pH superficial de los carbones. En el caso específico del $KMnO_4$, como se puede deducir del estudio de FTIR y como fue estudiado por Song et al., al aumentar la cantidad de grupos carboxílicos y fenólicos, disminuye el pH superficial de los carbones. En su estudio, más específicamente, pasa de un carbón con pH_{PZC} 4,7 a carbones con pH_{PZC} 3,2 y 2,5, los cuales fueron tratados con 0,2 M de $KMnO_4$ en 0,5 M de H_2SO_4 ó 0,2 M de NaOH [98]. Mientras que en este trabajo se utilizó una concentración de 0,5 M $KMnO_4$ sin aditivos.

Además, cabe destacar que del trabajo de Arcibar et al. es posible observar que la impregnación con hierro es capaz de mover como mucho entre 2,0 a 2,5 puntos del pH_{PZC} , de los carbones tratados con agentes oxidantes o tratamientos alcalinos que aumentan los grupos superficiales, considerando que utilizó una solución de 3 M de $FeCl_3$ versus 0,18 M de la ocupada en este trabajo y obtuvo entre 0,2 y 1,8% de incorporación de hierro [22].

En la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos para el pH_{PZC} de los carbones oxidados e impregnados en comparación al pH_{PZC} de los carbones base. A partir de los antecedentes anteriores se puede decir que después de la oxidación los carbones disminuyeron su pH superficial.

Tabla 16. pH superficial de los carbones oxidado e impregnados.

pH superficial		
pH_{PZC}	CAP-CO₂	CAP-Zn
Base	9,5	4,3
-Oxi-Fe	6,4	< 2

En el caso de CAP-CO₂, no se sabe con exactitud si el pH disminuyo por encima o por debajo de 6,4 obtenido después de la impregnación, pero dado el cambio brusco que exhibe su FTIR, similar al del CAP-H, se podría sospechar que por la alta cantidad de ácidos carboxílicos puede haber llegado por lo menos a un pH_{PZC} de 4, para finalmente subir a 6,4.

Para el CAP-Zn se realizó el estudio de pH superficial, sin embargo, el barrido realizado entre entre pH 2 y 12 no intersecto con la recta del pH inicial lo que indico, que el pH_{PZC} es menor a 2. Esto conlleva a que luego de oxidar de CAP-Zn disminuyo bastante su pH, lo suficiente como para luego de la impregnación no poder volver al rango medible.

5.2.2 Adsorción de arsénicos en carbones modificados con hierro

Todas las pruebas de adsorción de arsénico fueron realizadas bajo una concentración inicial de As(V) de 5.000 µg/L, en un reactor batch con 200 ml de solución que contenía 1 g/L de CA. Y se les ajustó el pH de la solución inicial de arsénico con soluciones de HCl y NaOH. Se utilizó pH neutro y dos pH extremos, los cuales fueron 4 y 9, con el objetivo de comparar la capacidad de adsorción de los carbones a distintas condiciones iniciales de pH.

Primero se comparan los carbones con y sin oxidar a un solo pH, neutro, y se selecciona el método de impregnación que proporciona una mayor capacidad de adsorción de As(V) para proseguir y realizar las pruebas a pH 4 y 9.

5.2.2.1 Comparación entre carbones con y sin oxidar

En el Gráfico 9 se observan las cinéticas de adsorción de los carbones con hierro Merck, CAP-CO₂ y CAP-Zn, sin oxidar y oxidados, todos a pH 7. Además, en la Tabla 17 se pueden ver y comparar los porcentajes de adsorción obtenidos para la solución inicial de As(V) de 5.000 µg/L.

A partir del Gráfico 9 se puede ver que los carbones sin oxidar tienen una menor capacidad de adsorción en comparación a los que sí fueron oxidados, a excepción del CAP-Zn, el cual prácticamente no adsorbe arsénico, independiente de su método de impregnación, lo que como se verá más adelante se asocia principalmente a su pH superficial. Los carbones básicos sin oxidar alcanzan el equilibrio alrededor de los 60 min, en cambio los oxidados a los 90 min en el caso del CAP-CO₂ y el carbón comercial a los 120 min.

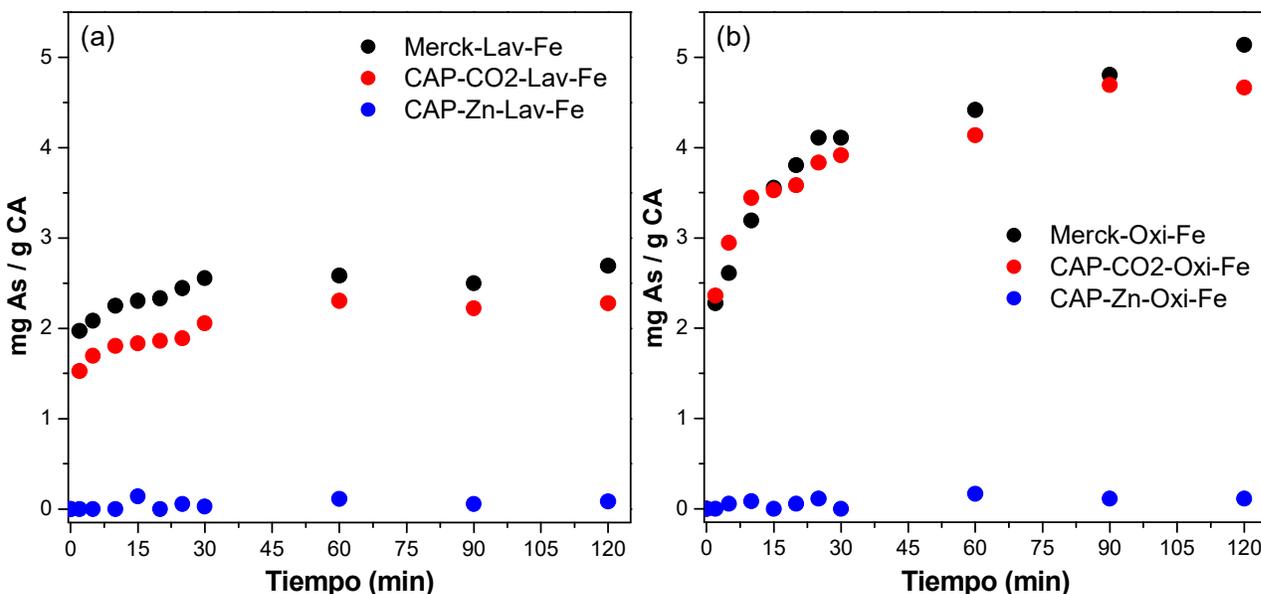


Gráfico 9. Cinéticas de adsorción de As(v) de los carbones (a) sin oxidar y los (b) oxidados, a pH 7.

En cuanto a los porcentajes de adsorción se puede ver claramente el cambio entre sin oxidar y oxidados, donde el Merck aumenta su adsorción de 44% a 90%, mientras que el CAP-CO₂ aumenta en menor manera de 39% a 82%. Dados que los carbones básicos, tienen prácticamente las mismas propiedades de química superficial, esta diferencia se atribuiría mayormente a la diferencia que existe entre las áreas superficiales. Lo cual no es despreciable, cuando se considera que con mayor área se puede tener más grupos funcionales y más hierro incorporado si este se dispersa de forma homogénea por sobre la matriz de carbono. Y se ha mostrado que una buena dispersión se puede obtener al oxidar la superficie del carbón, lo cual aumento, como se dijo anteriormente la cantidad de ácidos carboxílicos y fenoles, los cuales interactúan con el metal y propician una deposición homogénea [23].

Tabla 17. Porcentajes de adsorción de As(V) de los carbones sin oxidar y oxidados, de una solución inicial de 5.000 µg/L, con 1 g/L de CA.

% Adsorción de As		
Carbón	s/Oxidar	Oxidado
MERCK-Fe	44,8%	90,5%
CAP-CO₂-Fe	39,6%	82,0%
CAP-Zn-Fe	1,2%	1,3%

La mayor capacidad de adsorción de los carbones oxidados se debe por tanto a dos razones, la primera, hace relación con el aumento en los grupos superficiales, los cuales aportan en la adsorción no específica de los aniones de As(V), y la

segunda es que, debido a este aumento de grupos oxigenados, especialmente de ácidos carboxílicos y fenoles, hay una mayor y homogénea impregnado de hierro.

5.2.2.2 Efecto del pH sobre la adsorción

En el Gráfico 10 se presentas las cinéticas de adsorción de las de los carbones oxidados a diferentes condiciones de pH inicial. De este se puede ver que la adsorción aumenta a pH más ácidos y disminuye a pH altos. Tal fenómeno se debe principalmente a la capacidad de los carbones de adsorber iones a través de interacciones de atracción por carga, liderada por el pH superficial de cada uno de ellos. Cuando el pH de la solución está por debajo del pH_{PZC} , que es el caso de la adsorción a pH 4, con respecto a los carbones básicos, la carga neta del carbón es positiva y por tanto tiene la capacidad de atraer a iones negativos como es el caso del As(V), adicionado a la capacidad de adsorción del hierro presente.

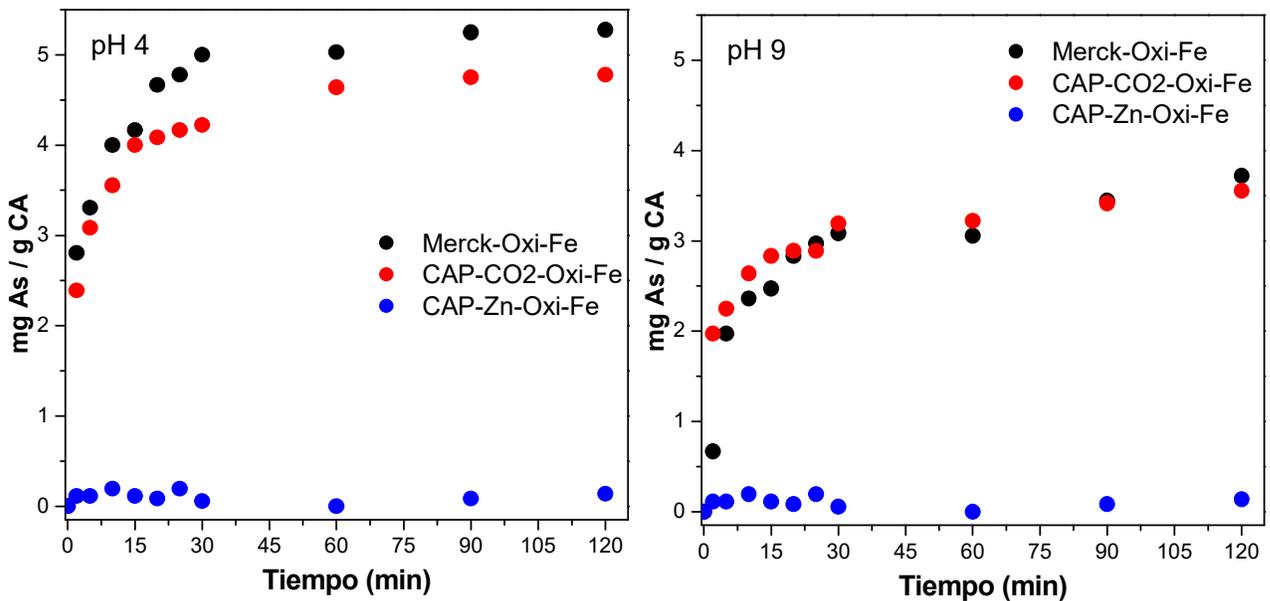


Gráfico 10. Cinéticas de adsorción de As(v) de los carbones oxidados, a pH 4 y 9.

Sin embargo, cuando el pH es mayor al pH_{PZC} , la carga neta del carbón es negativa y hay una fuerza de repulsión que disminuye la adsorción del arsénico. Y la adsorción que se aprecia se debe a la adsorción selectiva sobre el hierro, que se encuentra debilitada por el efecto de las cargas negativas. A pH 7, que es levemente mayor al pH_{PZC} del CAP-CO₂, aún hay pocas cargas negativas y no se observa un efecto negativo muy notorio, sin embargo, a pH 9, la cantidad de cargas negativas es mucho mayor por su lejanía al pH_{PZC} de 6,4 y como se puede observar en la Tabla 18, el porcentaje de adsorción decae fuertemente, de 82% a 66%, adsorción que solo se debe a la capacidad del hierro para captar el arsénico.

Tabla 18. Porcentajes de adsorción de As(V) de los carbones oxidados a diferentes pH, de una solución inicial de 5.000 µg/L, con 1 g/L de CA.

% Adsorción de As			
Carbón	pH		
	4	7	9
MERCK-Fe	92,5%	90,5%	68,6%
CAP-CO₂-Fe	82,7%	82,0%	66,2%
CAP-Zn-Fe	1,9%	1,3%	0,8%

Siguiendo esta línea del pH superficial de los carbones con respecto al de la solución, es evidente la disfuncionalidad del CAP-Zn por la adsorción de arsénico, ya que, su pH_{PZC} es menor a 2, y tanto a pH 4 como a 9, se encuentra cargado negativo, con suficiente carga negativa que repele los iones de arsénico. Y es más aún, a pH inferiores a 2,3, la especiación del As(V) es mayormente neutra, haciendo imposible su retención en la matriz porosa del CAP-Zn.

Finalmente, en base las características propicias exhibidas por el CAP-CO₂-Oxi-Fe, para adsorber arsénico, esto es, ser un material poroso con áreas superficiales de 484 m²/g, un pH superficial favorable para la adsorción de arsénico de 6,4 y tener incorporado en su matriz óxidos de hierro, con una distribución homogénea sobre la superficie de del carbón, se ha logrado desarrollar un carbón activado que es capaz de adsorber 4,5 mg As /g de CA, en un amplio rango de pH entre 4 y 7, y baja a una capacidad no menor de 3,55 mg As /g de CA para pH extremo de 9.

Capítulo 6.- CONCLUSIONES

El presente trabajo tenía el objetivo de desarrollar un carbón activado capaz de remover arsénicos de soluciones acuosas. Para su síntesis se seleccionaron, dos precursores, aserrín de pino y cascara de arroz, ambos fueron sometidos a estudio de caracterización para conocer su porcentaje de humedad, volátiles, cenizas y carbono fijo, del cual se desprendió, que el pino presenta una alta cantidad de volátiles (76,67%), lo que afecta el rendimiento de los carbones sintetizados y que el arroz tiene un alto contenido de cenizas, de alrededor del 20%, donde su principal componente es la sílice, que le da un carácter hidrofóbico al carbón sintetizado, lo que lo hace inviable para procesos de tratamiento de aguas. Por lo que se seleccionó el aserrín de pino como el precursor a utilizar, asumiendo su bajo rendimiento como un costo-beneficio.

La síntesis de los carbones activado fue realizada bajo activación física y química, y en cada caso se varió el agente activante. Para la activación física se utilizó gas inerte (N_2) y un gas oxidante (CO_2). Es este caso los carbones sintetizados resultaron ser de carácter básico, con pH entre 7,8 y 9,5, con rendimientos menores a los obtenidos en activaciones química, debido a las altas temperaturas a las cuales se activan. Además, sus principales grupos funcionales presentes fueron cetonas y quinonas, estables a altas temperatura y de carácter básico. Las principales diferencias entre CAP- N_2 y CAP- CO_2 se presentaron debido al carácter oxidante del CO_2 , que como consecuencia se obtuvo químicas superficiales con menor presencia de grupos oxigenados y a su vez mayores pH superficiales. Esta última característica, fue tomada como punto de discriminación, ya que, un pH más básico, permite tener un para un mayor rango de pH, una superficie cargada negativamente, favoreciendo la adsorción de aniones, como el As(V), por tal razón se seleccionó la activación con CO_2 como método físico que se utilizara en las siguientes etapas de la investigación.

La activación química por su parte, se realizó con dos agentes deshidratantes, $ZnCl_2$ y H_3PO_4 , de los cuales se obtuvieron carbones ácidos, con presencia principalmente de ácidos carboxílicos y lactonas, que confieren pH_{PZC} de 3,5 y 4,3 para el CAP-H y CAP-Zn, respectivamente. La diferencia de pH se condice con la fuerza de los ácidos, donde el H_3PO_4 es un ácido más fuerte que el $ZnCl_2$. Y esta propiedad es la utilizada para seleccionar el método químico, ya que al igual que en el caso de los carbones ácidos, es más propicio tener un pH superficial alto, para tener un mayor rango, donde el carbón este cargado negativamente, escogiéndose el CAP-Zn. Los carbones químicos, sigue siendo poco apropiados por su pH_{PZC} para la adsorción de arsénico, pero se deseaba tener más de una opción para realizar pruebas de adsorción y posteriores modificaciones.

Se expusieron a pruebas de adsorción de N_2 el CAP-CO₂ y CAP-Zn, para estudiar su área superficial BET y se obtuvieron 766 y 458 m²/g. Y luego se sometieron a pruebas de adsorción en concentraciones iniciales de As(V) de 5.000 µg/L y a pH 7 y 4. Los resultados obtenidos fueron precarios con una adsorción de 0,33 y 0,79 mg/g, para los pH, 7 y 4 respectivamente, para el CAP-CO₂, y nulo para el CAP-Zn, por lo que se propuso el mejoramiento de los carbones a través de la modificación química de la superficie de los carbones con impregnación de hierro.

La modificación se realizó a través de un proceso hidrotermal con microondas y se estudió la influencia de una etapa de oxidación previo a la deposición de hierro. La oxidación de los carbones, propició la formación de grupos carboxílicos y fenólicos que disminuyó el área BET y el pH_{pzc} de los carbones modificados. Luego del proceso de impregnación, el área superficial también disminuyó y el pH superficial del CAP-CO₂ fue de 6,4, mientras que el de CAP-Zn quedó por fuera del rango medible, siendo < 2.

Los carbones impregnados, oxidados y si oxidar, se sometieron a pruebas de adsorción a pH 7, para entender el efecto de esta etapa y para comparar sus capacidades de adsorción. A partir de las cinéticas de adsorción se observó que los carbones oxidados tienen el doble de la capacidad de adsorción de los sin oxidar, alcanzando un 82% de adsorción en el caso del CAP-CO₂-Oxi-Fe, mientras que la adsorción del CAP-Zn-Oxi-Fe fue de un 1,3%, versus un 1,2% del CAP-Zn-Lav-Fe. La mayor capacidad de adsorción de los carbones oxidados se debió a que la etapa de oxidación propicia el desarrollo de grupos oxigenados en la superficie del carbón, principalmente ácidos carboxílicos y fenoles, los cuales permitir una mayor y más homogénea adsorción de hierro.

A los carbones oxidados e impregnados, se les hicieron pruebas de XRD y se observaron señales débiles y anchas en el CAP-Zn, atribuidas a la presencia de magnetita (Fe₃O₄) y goethita (α -FeOOH), adsorbidas en el carbón y coordinadas con los grupos oxigenados de la superficie del mismo. El CAP-CO₂ no exhibió picos en el XRD, sin embargo, esto se atribuye a una baja presencia y tamaño de los cristales que no son capaces de emitir una difracción legible por el instrumento de medición, ya que, si presentan una alta capacidad de adsorción de arsénico y deben estar presentes las partículas de hierro. Ambas especies de hierro oxidado, magnetita (Fe₃O₄) y goethita (α -FeOOH), han mostrado ser capaces de adsorber arsénico y es por ello que son capaces de mejorar la remoción de arsénico de los carbones activados impregnados con hierro.

Por último, se estudió el efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción de As(V). Y se corroboró que a pH por debajo del pH_{pzc} hay mayor adsorción, esto debido a que la carga neta del carbón es positiva, actuando una fuerza de atracción sobre los aniones del metal. Esto en paralelo a la acción del hierro. Sin embargo, a pH mayores a los pH_{pzc}, empieza a aparecer una carga

negativa que repele a los aniones, disminuyendo la acción del hierro a medida que se aleja del pH_{PZC} hacia pH más básicos.

Finalmente se concluye que se logró el objetivo de desarrollar un carbón activado impregnado con hierro, el CAP-CO₂-Oxi-Fe, que tiene la capacidad de adsorber As(V) y que sus propiedades generales como lo son el área superficial 486 m²/g, el pH_{PZC} de 6,4, sus principales grupos superficiales los ácidos carboxílicos y fenoles, son las cualidades necesarias que se deben tomar en cuenta para generar un carbón activado enfocado en la remoción de arsénico. La capacidad de adsorción obtenida para el CAP-CO₂-Oxi-Fe fue de 4,5 mg As /g de CA, en un rango de pH entre 4 y 7, y baja a una capacidad no menor de 3,55 mg As /g de CA para pH extremo de 9. Por lo que se puede asegurar un buen rendimiento del carbón entre los pH 4 y 9.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Asamblea General Naciones Unidas, "El derecho humano al agua potable y el saneamiento," 2014, vol. 69° Períod.
- [2] OEI, "Informe de XVII Cumbre Iberoamericana de Jefes de Estados," 2007.
- [3] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, 4° Edición. 2011.
- [4] IARC, "Agents Classified by the IARC Monographs," *IARC Monographs*, 2016. [Online]. Available: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsGroupOrder.pdf>. [Accessed: 07-Sep-2016].
- [5] G. Marshall, C. Ferreccio, Y. Yaun, M. Bates, C. Steinmaus, S. Selvin, J. Liaw, and A. Smith, "Fifty-year study of lung and bladder cancer mortality in Chile related to arsenic in drinking water," *J. Natl Cancer Inst.*, vol. 99, pp. 920–928, 2007.
- [6] D. Mohan and C. U. Pittman, "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 1–53, 2007.
- [7] J. Bundschuh, A. Pérez Carrera, and M. Litter, "Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana," *CYTED*, vol. 1, Buenos Aires, Argentina, 2008.
- [8] A. Sarkar and B. Paul, "The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review," *Chemosphere*, vol. 158, pp. 37–49, 2016.
- [9] G. Ahumada Theoduloz, "Arsénico en el agua potable: Una preocupación a nivel global," *Rev. AIDIS*, pp. 34–38, 2014.
- [10] N. Ricci Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort, and G. Du Laing, "Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 13, no. 1, pp. 1–24, 2015.
- [11] G. Ungureanu, S. Santos, R. Boaventura, and C. Botelho, "Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption," *J. Environ. Manage.*, vol. 151, pp. 326–342, 2015.
- [12] L. Dambies, "Existing and Prospective Sorption Technologies for the Removal of Arsenic in Water," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 3, pp. 603–627, 2004.
- [13] A. Martínez, "Desarrollo de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de tolueno y n-hexano," Universidad de San Jorge de Zaragoza, 2012.
- [14] IPCC, "IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories," Institute of Global Environmental Strategies (IGES), 2006.
- [15] J. Matos, C. Nahas, L. Rojas, and M. Rosales, "Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 196, pp. 360–369, 2011.

- [16] T. Cordero, J. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos, and C. B. L. I, "Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 73, pp. 227–235, 2007.
- [17] L. Mojica, W. Ramirez, N. Rincón, D. Blanco, L. Giraldo, and J. Moreno, "Síntesis de carbón activado proveniente de semillas de Eucalipto por activación física y química," *Afinidad LXIX*, vol. 69, no. 559, pp. 203–210, 2012.
- [18] D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, and E. Diamadopoulou, "Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 15, pp. 6809–6816, 2008.
- [19] T. Cordero, C. Duchamp, J. Chovelon, C. Ferronato, and J. Matos, "Influence of L-type activated carbons on photocatalytic activity of TiO₂ in 4-chlorophenol photodegradation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 191, pp. 122–131, 2007.
- [20] T. H. Liou and S. J. Wu, "Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 693–703, 2009.
- [21] N. G. Rincón-silva, W. M. Ramirez-gomez, L. C. Mojica-sánchez, A. Diego, L. Giraldo, and J. C. Moreno-piraján, "Obtención de carbones activados a partir de semillas de eucalipto, por activación química con H₃ PO₄. Caracterización y evaluación de la capacidad de adsorción de fenol desde solución acuosa," *Ing. y Compet.*, vol. 16, no. 1, pp. 207–219, 2014.
- [22] J. A. Arcibar-orozco, D. Josue, J. C. Rios-hurtado, and J. R. Rangel-mendez, "Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons," *Chem. Eng. J.*, vol. 249, pp. 201–209, 2014.
- [23] A. Yürüm, Z. Ö. Kocabas, M. Sezen, R. Semiat, and Y. Yürüm, "Fast deposition of porous iron oxide on activated carbon by microwave heating and arsenic (V) removal from water," *Chem. Eng. J.*, vol. 242, pp. 321–332, 2014.
- [24] W. Chen, R. Parette, J. Zou, F. S. Cannon, and B. A. Dempsey, "Arsenic removal by iron-modified activated carbon," *Water Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 1851–1858, 2007.
- [25] Q. L. Zhang, Y. C. Lin, X. Chen, and N. Y. Gao, "A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, no. 3, pp. 671–678, 2007.
- [26] G. Muñiz, V. Fierro, A. Celzard, G. Furdin, G. Gonzalez-Sánchez, and M. L. Ballinas, "Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II)," *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 893–902, 2009.
- [27] V. Fierro, G. Muñiz, G. Gonzalez-Sánchez, M. L. Ballinas, and A. Celzard, "Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 430–437, 2009.
- [28] H. B. Nicolli, J. M. Suriano, A. G. Peral M, L. H. Ferpozzi, and O. A. Baleani, "Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Cordoba, Argentina," *Environmental Geology and*

- Water Sciences*, vol. 14, no. 1. pp. 3–16, 1989.
- [29] N. E. Korte and Q. Fernando, "A review of arsenic (III) in groundwater," *Critical Reviews in Environmental Control*, vol. 21, no. 1. pp. 1–39, 1991.
- [30] K. P. Kowalski, "Advanced Arsenic Removal Technologies Review," in *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water: Fundamentals and Applications*, 2014, pp. 285–337.
- [31] P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters," *Appl. Geochemistry*, vol. 17, no. 5, pp. 517–568, 2002.
- [32] B. K. Mandal and K. T. Suzuki, "Arsenic round the world: A review," *Talanta*, vol. 58, no. 1, pp. 201–235, 2002.
- [33] J. C. Ng, J. Wang, and A. Shraim, "A global health problem caused by arsenic from natural sources," *Chemosphere*, vol. 52, no. 9, pp. 1353–1359, 2003.
- [34] N. Pous, B. Casentini, S. Rossetti, S. Fazi, S. Puig, and F. Aulenta, "Anaerobic arsenite oxidation with an electrode serving as the sole electron acceptor: A novel approach to the bioremediation of arsenic-polluted groundwater," *J. Hazard. Mater.*, vol. 283, pp. 617–622, 2015.
- [35] D. G. Brookins, *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer-V. Berlin, 1988.
- [36] J. G. Webster and D. K. Nordstrom, "Geothermal arsenic," in *Arsenic in ground water: Geochemistry and occurrence.*, A.H.Welch and K.G.Stollenwerk, Eds. Boston, EE. UU: Kluwer Academic Publishers, 2003, pp. 101–125.
- [37] K. R. Henke and A. Hutchison, "Arsenic Chemistry," in *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009, pp. 9–68.
- [38] L. Marijuan de Santiago, "Cinética de adsorción de compuestos fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activo: determinación de los coeficientes de difusión interna," Universidad Complutense de Madrid, 1988.
- [39] R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, *Active carbon*. New York: Marcel Dekker, INC, 1988.
- [40] H. F. Stoeckli, "Microporous carbons and their characterization: The present state of the art," *Carbon N. Y.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–6, 1990.
- [41] F. Rodríguez Reinoso, "Retos Actuales en la Síntesis y Aplicación de Carbones Activados," in *Plenaria 3, 1º Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones*, 2009.
- [42] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. a. W. Haul, L. Moscou, L. a. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/soils systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [43] F. Rodríguez Reinoso, "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis," *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 3, pp. 159–175, 1998.
- [44] L. R. Radovic, I. F. Silva, J. I. Ume, J. a. Menéndez, C. A. L. Y. Leon, and a. W. Scaroni, "An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional

- groups by chemically modified activated carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 9, pp. 1339–1348, 1997.
- [45] A. Rey Barroso, "Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno," Universidad Autónoma de Madrid, 2010.
- [46] C. . Leon y Leon, J. . Solar, V. Calemma, and L. . Radovic, "Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 30, no. 5, pp. 797–811, Jan. 1992.
- [47] D. Suárez, J. A. Menéndez, E. Fuente, and M. A. Montes-Morán, "Contribution of pyrone-type structures to carbon basicity: An ab initio study," *Langmuir*, vol. 15, no. 11, pp. 3897–3904, 1999.
- [48] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin, "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques," *Carbon N. Y.*, vol. 37, no. 8, pp. 1215–1221, 1999.
- [49] N. Fiol and I. Villaescusa, "Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 79–84, 2009.
- [50] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso, "Production and Reference Material," in *Activated Carbon*, Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006, pp. 454–508.
- [51] F. R. Rodríguez-Reinoso, E. A. Heintz, and H. Marsh, *Introduction to Carbon Technologies*. España: Universidad de Alicante, 1997.
- [52] J. C. Navarrete, Luisa Fernanda; Giraldo, Liliana; Baquero, María Cristina; Moreno, "Carbón Activado: Efecto del lavado con ácido sulfúrico del precursor lignocelulósico cuesco de palma africana sobre los procesos de carbonización y activación," *Rev. Colomb. Química*, vol. 34, no. 1, pp. 1–12, 2005.
- [53] L. Lorenzen, J. S. van Deventer, and W. M. Landi, "Factors Affecting the Mechanism of the Arsenic Species on Activated Carbon," *Miner. Eng.*, vol. 8, no. 4, pp. 557–569, 1995.
- [54] Instituto Forestal, "El sector forestal chileno 2016," Chile, 2016.
- [55] Centro de Información Forestal, "Actualización de la disponibilidad de residuos madereros generados por la industria primaria de la madera (aserraderos) 2008," Chile, 2009.
- [56] N. A. Ariete Merino, "Caracterización de madera de *Pinus radiata* D. Don sometido a un proceso de modificación térmica usando un ambiente de inmersión," Universidad Austral de Chile, 2010.
- [57] ODEPA, "Boletín del arroz: producción, precios y comercio exterior," 2016.
- [58] I. V. Tapia, "Estudio sobre la cantidad de biomasa para combustión directa, proveniente de la agroindustria de arroz, aceituna, durazno y cereza, disponible en la región del maule," Universidad de Talca, 2011.
- [59] N. Soltani, A. Bahrami, M. I. Pech-Canul, and L. A. González, "Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials," *Chem. Eng. J.*, vol. 264, pp. 899–935, 2015.
- [60] A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. Abdel-Gawad, and G. A. A. Singer,

- "Textural properties of activated carbons from apricot stones," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 252, no. 2–3, pp. 143–151, 2005.
- [61] D. C. S. Azevedo, J. C. S. Araújo, M. Bastos-Neto, A. E. B. Torres, E. F. Jaguaribe, and C. L. Cavalcante, "Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 361–364, 2007.
- [62] E. L. K. Mui, D. C. K. Ko, and G. McKay, "Production of active carbons from waste tyres - A review," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 14, pp. 2789–2805, 2004.
- [63] M. T. González, F. Rodríguez-Reinoso, A. N. García, and A. Marcilla, "CO₂ activation of olive stones carbonized under different experimental conditions," *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 1, pp. 159–165, 1997.
- [64] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, and J. J. Rodríguez, "Activated Carbons from CO₂ Partial Gasification of Eucalyptus Kraft Lignin," *Energy and Fuels*, vol. 7, no. 1, pp. 133–138, 1993.
- [65] M. Molina-Sabio and F. Rodríguez-Reinoso, "Role of chemical activation in the development of carbon porosity," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 15–25, 2004.
- [66] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, and M. J. Sellés, "Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 8, pp. 1105–1113, 1995.
- [67] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, and A. P. Watkinson, "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation," *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 13, pp. 1873–1878, 2000.
- [68] M. S. Solum, R. J. Pugmire, M. Jagtoyen, and F. Derbyshire, "Evolution of carbon structure in chemically activated wood," *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 9, pp. 1247–1254, 1995.
- [69] M. Jagtoyen and F. Derbyshire, "Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation," *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 7–8, pp. 1085–1097, 1998.
- [70] M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, "Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism," *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 2, pp. 267–275, 2003.
- [71] H. Teng and H. Lin, "Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation," *AIChE J.*, vol. 44, no. 5, pp. 1170–1177, 1998.
- [72] W. L. McCabe, J. C. Smith, and P. Harriott, *Operaciones unitarias en ingeniería química*, 4^o Edición. Madrid, España: McGraw-Hill, 1991.
- [73] G. W. Castellan, *Fisicoquímica*, 2^o Edición. México: Pearson Educación, 1987.
- [74] L. M. Carballo Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería Química, 2002.
- [75] M. Kruk and M. Jaroniec, "Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3169–3183, 2001.

- [76] R. S. Ramalho, D. Beltrán Jiménez, and F. de Lora, *Tratamiento de aguas residuales*. Barcelona, España: Editorial Reverté, 1996.
- [77] I. Langmuir, "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [78] J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, and C. Fité, *Cinética de las reacciones químicas*, Volumen 16. Barcelona, España: Edicions de la Universitat, 2004.
- [79] M. Diaz Peña and A. Roig Muntaner, *Química Física 2*, 2º Edición. Madrid, España: Alhambra Universidad, 1986.
- [80] X. J. Gong, W. G. Li, D. Y. Zhang, W. B. Fan, and X. R. Zhang, "Adsorption of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon in the presence of co-existing ions," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 102, no. C, pp. 256–264, 2015.
- [81] ASTM D2016-74, "Methods of Test for Moisture Content of Wood," *Annu. B. ASTM Stand. Wood, ASTM Int.*, vol. 04.09, 1986.
- [82] ASTM D1102-84, "Standard Test Method for Ash in Wood," *Annu. B. ASTM Stand. Wood, ASTM Int.*, vol. 04.09, 1986.
- [83] ASTM D1762-84, "Standard Test method for Chemical Analysis of Wood Charcoal," *Annu. B. ASTM Stand. Wood, ASTM Int.*, vol. 04.09, 1986.
- [84] T. Cordero, "Síntesis y Caracterización de Carbón Activado para su aplicación en Fotocatálisis Heterogénea," IVIC, 2000.
- [85] P. Weeb and C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics, 1997.
- [86] J. Kearns, "Field Portable Methods for the Determination of Arsenic in Environmental Samples," University of Massachusetts Amherst, 2010.
- [87] R. K. Dhar, Y. Zheng, J. Rubenstone, and A. Van Geen, "A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater," *Anal. Chim. Acta*, vol. 526, no. 2, pp. 203–209, 2004.
- [88] S. Yorgun and D. Yıldız, "Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 122–131, 2015.
- [89] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, and J. M. D. Tascón, "Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air," *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 6, pp. 1181–1191, 2003.
- [90] P. Burg and D. Cagniant, "Characterization of Carbon Surface Chemistry," in *Chemistry and Physics of carbon*, New York: Taylor & Francis Group, 2008, pp. 29–172.
- [91] N. M. A. Al-Lagtah, A. H. Al-Muhtaseb, M. N. M. Ahmad, and Y. Salameh, "Chemical and physical characteristics of optimal synthesised activated carbons from grass-derived sulfonated lignin versus commercial activated carbons," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 225, pp. 504–514, 2016.
- [92] A. C. Arampatzidou and E. A. Deliyanni, "Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A," *J.*

Colloid Interface Sci., vol. 466, pp. 101–112, 2016.

- [93] C. Lavado-Meza, R. Sun, and S. Bendezú, "Adsorción De Plomo De Efluentes Industriales Usando Carbones Activados Con H₃PO₄," *Rev Soc Quím Perú.*, vol. 76, no. 2, pp. 165–178, 2010.
- [94] J. Y. Lin and B. X. Wang, "Room-temperature voltage stressing effects on resistive switching of conductive-bridging RAM cells with Cu-doped SiO₂ films," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014.
- [95] J. L. Figueiredo and M. F. R. Pereira, "The role of surface chemistry in catalysis with carbons," *Catal. Today*, vol. 150, no. 1–2, pp. 2–7, 2010.
- [96] M. Danish, R. Hashim, M. N. M. Ibrahim, and O. Sulaiman, "Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from Acacia mangium wood," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 418–425, 2013.
- [97] E. A. Rojas Núñez, "Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios," Universidad Autónoma de Madrid, 2012.
- [98] W. Song, Y. Li, X. Guo, J. Li, X. Huang, and W. Shen, "Selective surface modification of activated carbon for enhancing the catalytic performance in hydrogen peroxide production by hydroxylamine oxidation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 328, no. 1–2, pp. 53–59, 2010.
- [99] A. Zach-Maor, R. Semiat, and H. Shemer, "Synthesis, performance, and modeling of immobilized nano-sized magnetite layer for phosphate removal," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 357, no. 2, pp. 440–446, 2011.