PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO

ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CADMIO Y CROMO PRESENTES EN SOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO CARBONES ACTIVADOS MODIFICADOS

Tesis para optar el grado de Magíster en Química que presenta

JULIO ALEXIS UECHI LÓPEZ

ASESORA: DRA. MARÍA DEL ROSARIO SUN KOU

JURADO:

DRA. CARLA XIMENA GALLI RIGO RIGHI

DRA. MARÍA DEL ROSARIO SUN KOU

DR. GINO ÍTALO PICASSO ESCOBAR

Lima, 2016

Resumen

El objetivo principal de la presente investigación fue el estudio del proceso de adsorción de cadmio y cromo presentes en soluciones acuosas utilizando carbones activados modificados.

Se utilizó como materia prima un carbón activado comercial. Para la modificación superficial del carbón activado, se trabajó con HCl, HNO_3, NaOH, H_2O_2 y NaCl, a distintas concentraciones. Para las soluciones ácidas, básica y salina, el tiempo de reacción fue de 24 h a 50°C, mientras que, para el agua oxigenada fue de 3 h a temperatura ambiente.

La caracterización se realizó utilizando diferentes técnicas instrumentales: pH_{PZC}, titulación Boehm, FTIR, SEM, EDX y sorción de N_2. Se determinó que el punto de carga cero variaba con el tratamiento aplicado al carbón activado, pero se mantuvo con leves cambios en los carbones tratados con sales. La espectroscopia infrarroja (FTIR) permitió establecer la formación de posibles grupos funcionales oxigenados después de la modificación del carbón activado. La titulación Boehm permitió determinar los grupos ácidos superficiales. La funcionalización de los carbones activados con HNO_3 y H_2O_2 incrementan la acidez superficial del carbón, aumentando la cantidad de los grupos carboxílicos y fenólicos, mientras que se redujo los grupos lactónicos en dichos carbones. La microscopia electrónica de barrido (SEM) permitió el análisis morfológico del carbón, se identificó posteriormente 3 estructuras diferentes que conformaban el carbón de partida y que debido al tratamiento aplicado (principalmente con un agente oxidante) se producía mayor fragmentación en el carbón funcionalizado. Mediante la sorción de N_2 se pudo establecer que todos los tratamientos, con excepción de aquel en que se utilizó NaCl, produjeron una reducción del área superficial; este efecto fue mayor cuando se utilizó un agente oxidante (HNO_3 y H_2O_2) y cuando la concentración empleada fue más alta.

Se realizó el estudio cinético de la adsorción del cadmio y del cromo, obteniendo que los tiempos de equilibrio para la adsorción de ambos metales en forma individual fue de aproximadamente 100 minutos. Se determinó que, para la adsorción de cromo solo los carbones tratados con HNO_3 y con H_2O_2 mejoraron la capacidad de adsorción del carbón activado. Sin embargo, con estos mismos carbones, la funcionalización no fue tan efectiva para la adsorción de Cd (II). La funcionalización del carbón con HCl y con NaCl no resultó adecuada para la adsorción de ninguno de estos metales. Por otro lado, cuando se cambió el adsorbato por un compuesto orgánico como el 4-nitrofenol, se observó un ligero aumento en la capacidad de adsorción con el carbón activado funcionalizado con NaCl, indicando que el tipo de modificación que se aplique al carbón activado depende también de la naturaleza del adsorbato que se quiera investigar.

Al analizar los factores que pueden influir en la retención del adsorbato, se determinó que la adsorción es mejor a pH = 5 y a bajas temperaturas (10°C). Los resultados cinéticos en la gran mayoría de los carbones modificados presentan el mejor ajuste con el modelo de pseudo segundo orden, lo que indica que el proceso de adsorción depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción.

Dedicatoria

Para mis padres.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, en especial a mamá, quien siempre es inspiración para mí para seguir adelante a pesar de los grandes retos y sacrificios. A papá, quien siempre ha cuidado de mí en las madrugadas. A Lizzy, por su comprensión y paciencia en mi ausencia durante todo este tiempo en la Maestría.

A la subvención otorgada por el FONDECYT – CONCYTEC, en virtud del convenio N°012-2013-FONDECYT, el cual financió mis estudios del posgrado.

A la Dra. Rosario Sun, quien me acogió en su laboratorio y tuvo la paciencia de guiarme y enseñarme lo que me faltaba para progresar, y su constante apoyo para sacar lo mejor de mí.

A Javier, Ángela, Rodrigo, Jorge, Fabiola y mis demás amigos del laboratorio por su compañía y ayuda, tanto dentro como fuera del laboratorio. A mis compañeros becarios, por su amistad y esfuerzo dado para que todos salgamos adelante. A Katy, quien me apoyó y ayudó a encaminarme hacia la Maestría en Química.

Agradezco también la colaboración de Milka Cajahuanca, quien siempre me ayudó en el Laboratorio de Análisis Instrumental, y siempre me brindó ayuda en momentos de apuro. A los doctores Patricia Morales, Robert Papoular, Carla Galli y Gino Picasso, que su ayuda directa e indirecta me permitió aprovechar al máximo mi estadía en la Maestría en Química.

Finalmente, a todos los colaboradores de la Sección Química, que permitieron posible mi trabajo en el desarrollo de esta Tesis.

ÍNDICE

RESUMEN

I. INTRODUCCIÓN

II. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

III. OBJETIVOS
General
Específicos

IV. MARCO TEÓRICO 1
IV.1. Adsorción 1
IV.2. Cinética de adsorción 1
IV.3. Material adsorbente 2
IV.3.1. Carbón activado 2
IV.4. Adsorbatos 4
IV.4.1. Cadmio 4
IV.4.2. Cromo 5

V. PARTE EXPERIMENTAL 6
V.1. Material adsorbente 6
V.2. Técnicas de caracterización 8

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 12
VI.1. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) 12
VI.2. Determinación de la acidez superficial 14
VI.3. Espectroscopia infrarroja 16
VI.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) 20
VI.5. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X 26
VI.6. Adsorción – desorción de nitrógeno 27
VI.7. Cinética de adsorción 32
VI.8. Modelamiento de las cinéticas de adsorción 41
VI.9. Parámetros que afectan la adsorción 49
VI.9.1. Efecto del pH en la adsorción 49
VI.9.2. Efecto de la temperatura en la adsorción 51
VI.10. Ensayo de adsorción usando como adsorbato 4-nitrofenol 57

VII. CONCLUSIONES 59

VIII. BIBLIOGRAFÍA 60

IX. ANEXOS 62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Representación esquemática de los poros superficiales del carbón activado	3
Figura 2	Grupos funcionales de carácter básico: (a) cromeno, (b) pirona	4
Figura 3	Modelo de un fragmento de la superficie de un carbón activado	4
Figura 4	Diagrama de flujo del proceso de funcionalización superficial del carbón activado	7
Figura 5	Determinación del punto de carga cero de la muestra CC	12
Figura 6	Comparación de los puntos de carga cero de los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización	13
Figura 7	Comparación de la acidez superficial de los carbones en presencia y ausencia de funcionalización	16
Figura 8	Espectro FTIR de la muestra CC	17
Figura 9	Comparación de los espectros FTIR de las muestras CC, CM-A1-2M y CM-A1-5M	17
Figura 10	Comparación de los espectros FTIR de las muestras CC, CM-A2-2M y CM-A2-5M	18
Figura 11	Comparación de los espectros FTIR de las muestras CC, CM-B-2M y CM-B-5M	18
Figura 12	Comparación de los espectros FTIR de las muestras CC, CM-HO-15P, CM-HO-30P	19
Figura 13	Comparación de los espectros FTIR de las muestras CC, CM-S-5P, CM-S-10P, CM-S-20P, CM-S-40P	19
Figura 14	Micrografía de la muestra CC con 300X y 1000X de aumento	20
Figura 15	Micrografías de la muestra CM-A1-2M. Ampliación: 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	21
Figura 16	Micrografías de la muestra CM-A1-5M. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	21
Figura 17	Micrografías de la muestra CM-A2-2M. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	22
Figura 18	Micrografías de la muestra CM-A2-5M. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	22
Figura 19	Micrografías de la muestra CM-B-2M. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	23
Figura 20	Micrografías de la muestra CM-B-5M. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	23
Figura 21	Micrografías de la muestra CM-HO-15P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	24
Figura 22	Micrografías de la muestra CM-HO-30P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	24
Figura 23	Micrografías de la muestra CM-S-5P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	25
Figura 24	Micrografías de la muestra CM-S-10P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	25
Figura 25	Micrografías de la muestra CM-S-20P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	26
Figura 26	Micrografías de la muestra CM-S-40P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha)	26
Figura 27	Isoterma de adsorción de N2 obtenida para el carbón CC	29
Figura 28	Comparación entre las isotermas de adsorción de N2 obtenidas de las muestras CC, CM-A1-2M Y CM-A1-5M	29
Figura 29	Comparación entre las isotermas de adsorción de N2 obtenidas de las muestras CC, CM-A2-2M y CM-A2-5M	30

Figura 30	Comparación entre las isotermas de adsorción de N2 obtenidas de las muestras CC, CM-B-2M y CM-B-5M	30
Figura 31	Comparación entre las isotermas de adsorción de N2 obtenidas de las muestras CC, CM-HO-15P y CM-HO-30P	31
Figura 32	Comparación entre las isotermas de adsorción de N2 obtenidas de las muestras CC, CM-S-5P, CM-S-10P, CM-S-20P y CM-S-40P	31
Figura 33	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-A1-2M y CM-A1-5M	32
Figura 34	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-A2-2M y CM-A2-5M	33
Figura 35	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-B-2M y CM-B-5M	33
Figura 36	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-HO-15P y CM-HO-30P	34
Figura 37	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-S-5P, CM-S-10P, CM-S-20P y CM-S-40P	35
Figura 38	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-A2-5M y CM-HO-30P	35
Figura 39	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-A1-2M y CM-A1-5M	36
Figura 40	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-A2-2M y CM-A2-5M	37
Figura 41	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-B-2M y CM-B-5M	37
Figura 42	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-HO-15P y CM-HO-30P	38
Figura 43	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-S-5P, CM-S-10P, CM-S-20P y CM-S-40P	38
Figura 44	Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-A2-5M, CM-B-5M y CM-HO-30P	39
Figura 45	Cinética experimental de la adsorción de Cd (II) utilizando el carbón CC, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich	42
Figura 46	Cinética experimental de la adsorción de Cd (II) utilizando el carbón CM-A2-5M, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich	43
Figura 47	Cinética experimental de la adsorción de Cd (II) utilizando el carbón CM-HO-30P, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich	43
Figura 48	Cinética experimental de la adsorción de Cr (III) utilizando el carbón CC, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich	45
Figura 49	Cinética experimental de la adsorción de Cr (III) utilizando el carbón CM-A2-5M, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich	46
Figura 50	Cinética experimental de la adsorción de Cr (III) utilizando el carbón CM-HO-30P, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich	46
Figura 51	Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CC, a pH3 y pH5	49
Figura 52	Porcentaje de especies de cadmio presentes a distintos pH	49
Figura 53	Cinética experimental de adsorción de Cr (III) en la muestra CC, a pH 3 y 5	50
Figura 54	Porcentaje de especies de cromo presentes a distintos pH	51
Figura 55	Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CC, a temperaturas de 10 y 30°C	52

Figura 56	Comparación de la capacidad de adsorción de Cd (II) versus la temperatura en los carbones CC, CM-A1-5M, CM-A2-5M, CM-B-5M, CM-HO-30P y CM-S-40P	52
Figura 57	Gráfico de la ecuación de Van't Hoff para la adsorción de Cd (II) usando el carbón activado CC	53
Figura 58	Cinética experimental de adsorción de Cr (III) de la muestra CC, a temperaturas de 10 y 30°C	55
Figura 59	Comparación de la capacidad de adsorción de Cr (III) versus la temperatura utilizando los carbones CC, CM-A1-5M, CM-A2-5M, CM-B-5M, CM-HO-30P y CM-S-40P	55
Figura 60	Cinética de adsorción de 4-nitrofenol usando los carbones activados CC, CM-A1-5M, CM-A2-5M y CM-S-40P	57
Figura 61	Cinética de adsorción de 4-nitrofenol usando los carbones activados CC, CM-B-5M y CM-HO-30P	58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Nomenclatura de los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización, y condiciones del tratamiento	8
Tabla 2	Resultados de la titulación Boehm para la muestra CC	15
Tabla 3	Grupos superficiales presentes en la muestra CC	15
Tabla 4	Grupos funcionales ácidos presentes determinados por titulación Boehm	15
Tabla 5	Resumen de los grupos funcionales presentes en la muestra CC	16
Tabla 6	Elementos presentes en las muestras CC y en las funcionalizadas con ácido	27
Tabla 7	Elementos presentes en los carbones activados funcionalizados con base	27
Tabla 8	Elementos presentes en los carbones funcionalizados con peróxido de hidrógeno	27
Tabla 9	Elementos presentes en los carbones funcionalizados con solución salina	27
Tabla 10	Parámetros texturales de los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización	28
Tabla 11	Capacidad de adsorción en el equilibro para los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización, con una concentración inicial de 10 ppm de Cd (II) y de Cr (III) en ensayos realizados a pH 5	40
Tabla 12	Constantes y coeficientes de correlación de los resultados experimentales con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich en la adsorción de Cd (II) con diferentes carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización	44
Tabla 13	Constantes y coeficientes de correlación de los resultados experimentales con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich en la adsorción de Cr (III) con diferentes carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización	47
Tabla 14	Modelos cinéticos que presentan el mejor ajuste con los valores experimentales de la adsorción de Cd (II) y Cr (III)	48
Tabla 15	Parámetros termodinámicos obtenidos a 22°C (295 K) en la adsorción de Cd (II) utilizando los carbones CC y los modificados	53
Tabla 16	Valores de la energía libre de Gibbs ΔG° para la adsorción de Cd (II) para los carbones en presencia y ausencia de modificación	54
Tabla 17	Parámetros termodinámicos obtenidos a 22°C (295 K) en la adsorción de Cr (III) utilizando los carbones CC y los modificados	56
Tabla 18	Valores de la energía libre de Gibbs ΔG° para la adsorción de Cr (III) para los carbones en presencia y ausencia de modificación	56
Tabla 19	Capacidad de adsorción de 4-nitrofenol utilizando los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización	58

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el Perú ha presenciado un crecimiento económico apreciable asociado: 1) al desarrollo de la minería extractiva en las diferentes regiones, 2) al crecimiento en el sector de la construcción y 3) a la alta demanda internacional de los metales. Por otro lado, también se ha presentado constantes reclamos sociales por parte de la población que vive cerca de los ríos y lagos, que observan un incremento de la contaminación de las fuentes hídricas próximas al lugar por los desechos industriales vertidos (frecuentemente compuestos orgánicos y metales pesados) cuando la concentración de los mismos sobrepasa los Estándares de Calidad de Agua (ECA) establecidos en la Ley General de Aguas. El Decreto Supremo N°010-2010-MINAM [1], establece que, de acuerdo a la Ley General del Ambiente, todo titular minero tiene el deber de limitar su consumo de agua fresca a lo mínimo necesario. No se está permitido diluir el efluente líquido con agua fresca antes de su descarga a los cuerpos receptores con la finalidad de cumplir los entandares de calidad de agua.

Los metales pesados son sustancias que presentan toxicidad para los seres vivos, no se metabolizan en el cuerpo y pueden almacenarse en tejidos animales y vegetales. El cadmio y el cromo (especialmente el Cr (VI)) son dos de los metales pesados con mayor presencia y toxicidad para la salud, no son biodegradables y su ingesta puede desarrollar cáncer. De acuerdo con el Decreto Supremo del Ministerio del Ambiente N°002-2008-MINAM, se establece los ECA de 0,01 $mg \cdot L^{-1}$ para el cadmio y de 0,05 $mg \cdot L^{-1}$ para cromo para aguas destinadas al consumo humano [2].

Un ejemplo de la alta carga de estos contaminantes se encuentra en el INFORME TÉCNICO Nº 006-2012-ANA-DGCRH/JJOS [3], en el cual se muestra que la concentración de cadmio excede los límites establecidos en el ECA en la parte alta y baja de la cuenca del río Rímac, mientras que el cromo los excede en la parte media de la misma cuenca.

Por lo expuesto anteriormente se justifica la importancia de aplicar métodos de remediación para contrarrestar la contaminación y recuperar las fuentes hídricas. Entre los métodos que pueden aplicarse están: precipitación, ósmosis reversa, ultrafiltración, intercambio iónico, adsorción, entre otros [4]. La adsorción es un proceso económico bastante versátil, su eficacia está relacionada con el tipo de material adsorbente empleado (carbón activado, zeolitas, arcillas modificadas, alúmina entre otros materiales), y puede involucrar una variedad de fenómenos interrelacionados entre sí (fisisorción, quimisorción, intercambio iónico y/o formación de sustancias complejas en la superficie de un sólido).

El carbón activado es ampliamente reconocido como un material adsorbente por excelencia, su aplicación abarca distintas áreas, en especial, en el campo medioambiental, ya que puede remover diversas especies orgánicas e inorgánicas presentes en aguas superficiales, aguas subterráneas y aguas de desecho. En el tratamiento de las aguas residuales industriales el proceso de adsorción con carbón activado se puede incluir después de superar varias etapas de tratamiento físico-químico al agua residual, tales como coagulación/clarificación, filtración y desinfección. Este material posee la capacidad de adsorber distintas especies químicas debido a su alta porosidad y a su reactividad química singular conformada por diferentes grupos funcionales presentes en su superficie (grupos carboxilo, hidroxilo, lactónicos, entre

otros), los cuales son, muchas veces, inherentes al material de partida. Cada carbón activado es diferente dependiendo del material precursor.

Existen numerosos estudios relacionados con la utilización del carbón activado en la adsorción de metales pesados. Así, Mor *et al*. [5] investigaron la eliminación de iones de Cr (VI) presentes en soluciones acuosas bajo diferentes condiciones usando carbón activado como adsorbente. Llevaron a cabo experimentos por lotes para estudiar los efectos de la cantidad de adsorbente, el tiempo de contacto, el pH, la temperatura y la concentración inicial de Cr (VI). Los resultados mostraron que la adsorción de Cr (VI) dependía en gran medida del pH y de la temperatura. Los estudios en condiciones de equilibrio mostraron que el Cr (VI) tenía una alta afinidad por el carbón activado a pH 2. La máxima adsorción se encontró a 40°C. Sus resultados sugirieron que el carbón activado podía ser utilizado como un eficaz adsorbente para la eliminación de iones de Cr (VI).

Adicionalmente, Huang *et al*. [6] estudiaron el proceso de la adsorción del cadmio sobre un carbón activado granular oxidado con ácido nítrico realizando ensayos experimentales en condiciones de equilibrio, en diferentes tiempos y bajo varias condiciones. La capacidad de adsorción del carbón activado oxidado aumentó con el incremento del pH de la solución y se redujo con un aumento de la fuerza iónica. Así mismo, se evaluaron los datos experimentales para determinar los parámetros cinéticos y encontraron que la cinética del proceso de adsorción se correlacionaba con el modelo de pseudo segundo orden.

Debido a la variedad de grupos funcionales presentes en la superficie (que pueden ser ácidos y/o básicos), el carbón activado posee naturaleza anfótera, sin embargo, ésta puede ser modificada (proceso conocido como funcionalización) mediante diversos tratamientos: ácidos, básicos o por la presencia de sales iónicas. Todos estos procesos pueden formar grupos funcionales más específicos que le podrían otorgar al carbón activado una mayor selectividad hacia algunas sustancias determinadas, como es el caso de los iones Cd (II) y Cr (III), que son las especies químicas que se desean adsorber en esta investigación.

En los estudios realizados por Rivera-Utrilla *et al*. [7], se realizó una comparación entre las ventajas y desventajas de las diferentes metodologías para modificar la superficie de los carbones activados empleados como adsorbentes para la eliminación de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos en fase acuosa. Ellos lograron clasificar dichas metodologías en cuatro grandes grupos: oxidación, nitrogenación o sulfuración, amonificación y anclaje mediante ligando coordinado. Observaron que la nitrogenación o sulfuración de la superficie del carbón activado aumentó su basicidad favoreciendo la adsorción de compuestos orgánicos. Ello se debió a que la introducción de compuestos de nitrógeno o de azufre en la superficie del carbón activado aumentó la polaridad de la superficie y, por lo tanto, la interacción específica con contaminantes polares.

Así mismo, Rodríguez *et al* [8], midieron el efecto de la oxidación del carbón activado en la remoción de metales pesados, concluyendo que se logró una mejora en la adsorción debido a la modificación superficial que fue aplicada al carbón. Según lo expuesto, la pregunta que surge: ¿será posible aumentar la selectividad del carbón activado hacia un sustrato en específico, ya sea cadmio o cromo, mediante un tratamiento de modificación superficial?

La presente investigación persigue estudiar la influencia de la modificación superficial en la adsorción de los metales cadmio y cromo. Se busca determinar si es posible que un tratamiento de modificación superficial puede direccionar la selectividad de la adsorción hacia el cadmio o hacia el cromo, incrementando a la vez la capacidad de adsorción del carbón activado precursor.

II. Formulación del Problema de Investigación

El agua es un recurso esencial para la vida, sin embargo, debido a la irresponsabilidad de las personas y a la falta de regulaciones estrictas que controlen los contenidos de los efluentes domésticos e industriales, muchas fuentes de agua acaban siendo contaminadas por muchos compuestos químicos y metales pesados. Estudios realizados indican que esta contaminación se ha producido en muchos ríos del Perú. Dentro de los ríos estudiados, se tiene registro que en la cuenca del río Rímac [3] existe una alta contaminación de metales, debido a la actividad extractiva. También existe información de la selva peruana (ríos Puquiri, Huepetuhe y Caychihue, ubicados en el Departamento de Madre de Dios) debido a la extracción artesanal de metales. Entre los metales pesados con mayor toxicidad e incidencia (ATSDR) se encuentran el cadmio y el cromo. De acuerdo con la Ley General de Aguas del Perú, se ha establecido que los Estándares de Calidad de Agua son: 0,05 $mg \cdot L^{-1}$ para el cromo y 0,01 $mg \cdot L^{-1}$ para el cadmio para aguas destinadas al consumo humano.

La adsorción es el proceso no destructivo más recomendado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos para remover estos contaminantes, siendo el carbón activado uno de los mejores materiales adsorbentes empleados debido a su alta porosidad y a su reactividad química dada por los diferentes grupos funcionales presentes en su superficie. Dicha reactividad química puede ser modificada por diversos tratamientos (carbones activados modificados) con el fin de mejorar la selectividad del carbón activado hacia un adsorbato específico. En esta investigación, se busca modificar un carbón activado comercial con diferentes soluciones ácidas y básica de 2 y 5 M, con agua oxigenada a 15 y 30% v/v y soluciones salinas con 5, 10, 20 y 40% m/v. Con los carbones modificados preparados, se espera tener la posibilidad de mejorar la capacidad de adsorción del carbón activado para retener cadmio o cromo en soluciones acuosas.

III. Objetivos

General

- Mejorar la capacidad de adsorción de cadmio y cromo presentes en soluciones acuosas utilizando carbones activados modificados por diversos tratamientos.

Específicos

- Modificar un carbón activado comercial variando la química superficial del material utilizando: HCl, HNO_3, NaOH, H_2O_2 y NaCl en diferentes concentraciones.
- Realizar la caracterización fisicoquímica del carbón activado con y sin modificación, mediante las siguientes técnicas instrumentales: punto de carga cero (pH_{PZC}), titulación Boehm, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), adsorción - desorción de N_2, y microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM - EDX).
- Establecer si con una determinada funcionalización del carbón activado se logra aumentar la adsorción hacia uno o ambos metales (Cd o Cr).
- Realizar el estudio cinético de la adsorción de Cd (II) y Cr (III) para establecer las condiciones de equilibrio.
- Establecer las máximas capacidades de adsorción para cada adsorbente
- Correlacionar los resultados experimentales con los correspondientes modelos de adsorción y establecer el posible mecanismo de adsorción para cada metal.

IV. Marco Teórico

IV.1. Adsorción

La adsorción es el proceso en el cual una sustancia (líquida o gaseosa) denominada adsorbato es retenida en la superficie de un sólido (adsorbente). La adsorción puede ocurrir entre dos fases: gas - sólido o líquido - sólido [9]. En el proceso de adsorción con carbón activado, existe una capa interfacial entre la fase sólida y fluida.

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas implicadas, existen dos tipos de adsorción: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). En la adsorción física, el adsorbato se une a la superficie por fuerzas relativamente débiles (fuerzas de Van der Walls). En cambio, la adsorción química implica el intercambio o compartición de electrones entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente, lo que conlleva a tener prácticamente una reacción química [10]. El estudio del proceso de adsorción implica la determinación de la cinética e isotermas de adsorción, además del efecto de los parámetros (pH, masa de adsorbato, temperatura, entre otros) en el proceso de adsorción.

IV.2. Cinética de adsorción

Se utilizan los modelos cinéticos para diferenciar si el proceso de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato se da por un mecanismo de transferencia de masas o por reacciones químicas. En este estudio se utilizarán los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich.

- Modelo cinético de pseudo primer orden

El modelo de pseudo primer orden o de Lagergren [11] define que la adsorción se da por la diferencia entre la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) y el obtenido a un tiempo t (q_t). La ecuación linealizada se representa por:

$$log(q_e - q_t) = log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2{,}303}\right) t \qquad \text{Ecuación 1}$$

Donde: q_e ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad de adsorción en el equilibrio; q_t ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad de adsorción en un tiempo t; k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden y t (min) es el tiempo empleado en el ensayo de adsorción.

- Modelo cinético de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden define el proceso considerando predominantemente una adsorción química [11]. La forma lineal se representa por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{Ecuación 2}$$

Donde: q_t ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad de adsorción en el tiempo *t*; q_e ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad de adsorción en el equilibrio; k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) es la constante de velocidad del modelo de pseudo segundo orden y t (min) el tiempo empleado en el ensayo de adsorción.

- Modelo cinético de Elovich

Este modelo supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea [10]. La forma linealizada se representa así:

$$q_t = \frac{1}{\beta} ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} ln\, t \qquad \text{Ecuación 3}$$

Donde: q_t ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad de adsorción en un tiempo t; α ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$) es la velocidad inicial de adsorción, β ($g \cdot mg^{-1}$) está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción y t (min) es el tiempo empleado en el ensayo de adsorción.

IV.3. Material adsorbente

IV.3.1. Carbón activado

El carbón activado es un material amorfo a base de carbono, caracterizado por presentar una alta porosidad y una gran área superficial [12]. La activación del carbón puede realizarse por vía física o química, en esta última se requiere el empleo de agentes activantes, tales como: H_3PO_4, KOH y ZnCl. En la preparación del carbón activado por vía física existen dos pasos principales: la carbonización de la materia prima carbonosa (material precursor) a temperaturas inferiores a 800 °C en una atmósfera inerte; y la activación del producto carbonizado que se realiza a mayor temperatura y en presencia de vapor de agua o CO_2. Se puede preparar carbón activado a partir de la mayoría de los materiales carbonosos, aunque, debido a la naturaleza del material precursor, la naturaleza del agente activante, y las condiciones del proceso de carbonización y activación, los productos finales serán diferentes.

El carbón activado posee una estructura microcristalina, la cual difiere con la del grafito en el espacio de la intercapa. En el grafito, dicho espacio es de 0,335 nm, mientras que en el carbón activado varía entre 0,34 y 0,35 nm. La orientación de las láminas también es menos ordenada en el carbón activado.

El carbón activado tiene una superficie interna caracterizada por una estructura porosa polidispersa que consiste en poros de diferentes tamaños y formas. El tamaño de los poros influye en el proceso de adsorción. De acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la porosidad total se clasifica en tres grupos: los microporos cuyo diámetro de poro (d_p) es menor de 2 nm, los mesoporos poseen un d_p entre 2 a 50 nm, y los macroporos que poseen un d_p mayor de 50 nm. En la figura 1 se muestra una representación esquemática de los poros en un carbón activado. Las partes de color gris claro representan las partículas del adsorbato. En los macroporos ingresan partículas de adsorbato de distintos tamaños; en los mesoporos, las partículas con un diámetro entre 2 y 50 nm quedan retenidas, mientras que los microporos solo adsorben las partículas de tamaño menor a los 2 nm.

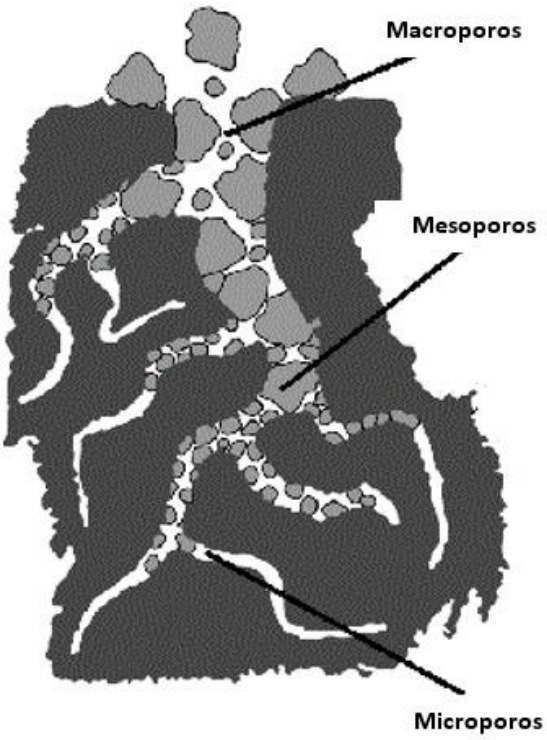


Figura 1. Representación esquemática de los poros superficiales del carbón activado. [13]

Los microporos constituyen una gran área superficial (alrededor de 95% de la superficie total del carbón activado) y, por tanto, determinan en alto grado la capacidad de adsorción de un carbón activado. Cabe mencionar también que hay que considerar las dimensiones moleculares del adsorbato que no sea demasiado grande para que pueda entrar en los microporos.

La capacidad de adsorción se determina por la estructura porosa (física), en otras palabras, la capacidad de poder ingresar y ser adsorbido en los poros presentes en el carbón. A su vez, también está fuertemente influenciada por la estructura química de la superficie del carbón activado. El ordenamiento aleatorio de los anillos aromáticos genera una alteración en el ordenamiento de las nubes de electrones en el esqueleto del carbón activado, lo que conlleva a electrones desapareados y valencias saturadas incompletas, lo cual influye en la adsorción de una sustancia.

También existen una serie de grupos funcionales en la superficie del carbono, de los cuales los grupos funcionales oxigenados son los más importantes. Estos grupos influyen en las características de la superficie, como la capacidad de humectación, polaridad, acidez superficial y las propiedades físico-químicas, tales como, la reactividad catalítica, eléctrica y química de estos materiales.

Se conocen tres tipos de grupos funcionales oxigenados: ácidos, básicos y neutros. Los grupos ácidos hacen que la superficie del carbón activado sea hidrofílica y de carácter polar; éstos son grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos.

Para los grupos básicos, se ha propuesto [10] una estructura del tipo pirona, aunque también lo han referido como una estructura del tipo cromeno.

Esta estructura del cromeno resulta de la fusión de un anillo de benceno a un anillo heterocíclico pirano que contiene oxígeno con un grupo $=CH_2$ o =CHR (donde R es un

grupo alquilo). Los átomos de oxígeno en la estructura tipo pirona se encuentran en dos anillos diferentes de una capa de grafito, como se muestra en las figuras 2 y 3.

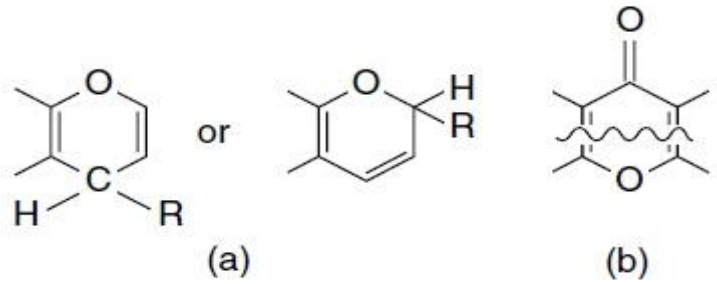


Figura 2. Grupos funcionales de carácter básico: (a) cromeno, (b) pirona. [10]

Los grupos oxigenados neutros son formados por una quimisorción irreversible del oxígeno en sitios insaturados similares al etileno presentes en la superficie del carbón activado. En la figura 3 se presenta la posible estructura química de un carbón activado.

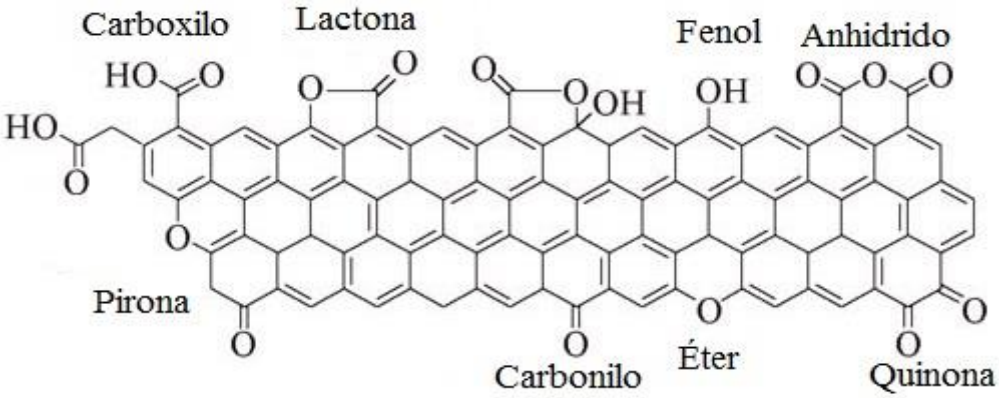


Figura 3. Modelo de un fragmento de la superficie de un carbón activado. [10]

IV.4. Adsorbatos

I.4.1. Cadmio

El cadmio es un elemento que aparece naturalmente en la corteza terrestre. Normalmente se lo encuentra como un mineral asociado con otros elementos como el oxígeno (CdO), cloro ($CdCl_2$), o azufre ($CdSO_4$, CdS_2) [14].

Los principales usos de cadmio son en la refinación de zinc y de plomo, en las baterías de Ni-Cd, pigmentos de cadmio, estabilizantes, recubrimientos, aleaciones y compuestos electrónicos como teluro de cadmio (CdTe) [15].

Las fuentes principales de cadmio en el agua potable provienen de la corrosión de las tuberías galvanizadas; erosión de depósitos naturales; descarga de refinerías de metales; escorrentía de las baterías y pinturas [16].

Toxicidad

La exposición aguda por inhalación de altos niveles de cadmio puede causar efectos en los pulmones, como irritación bronquial y pulmonar. Una sola exposición aguda a altos niveles de cadmio puede causar daños crónicos de larga duración de la función

pulmonar. Se considera que el cadmio tiene una alta toxicidad aguda, basado en pruebas con animales a corto plazo en ratas. La inhalación y exposición oral crónica a los compuestos de cadmio conllevan a una acumulación de cadmio en los riñones que pueden causar enfermedad renal, incluyendo proteinuria, una disminución en la tasa de filtración glomerular y un aumento de la frecuencia de formación de cálculos renales. Otros efectos observados en lugares de trabajo debido a la exposición crónica en el aire son los efectos sobre el pulmón, incluyendo la bronquiolitis y el enfisema.

La dosis de referencia (DR) para el cadmio en agua potable es de 0,0005 miligramos por kilogramo por día (mg/kg/d) y la dosis de referencia para la exposición alimentaria al cadmio es de 0,001 mg/kg/d; ambos se basan en proteinuria significativa en seres humanos. La dosis de referencia es una estimación (con la incertidumbre abarca quizás un orden de magnitud) de una exposición oral diaria de la población humana (incluyendo subgrupos sensibles) que es probable que sea sin riesgo apreciable de efectos no cancerígenos perjudiciales durante toda la vida. No es un estimador directo del riesgo, sino más bien un punto de referencia para medir los efectos potenciales. En la exposición cada vez mayor que la dosis de referencia, el potencial de efectos adversos para la salud aumenta. La exposición de por vida por encima de la dosis de referencia no implica que se produciría necesariamente un efecto adverso para la salud. [17]

I.5.2. Cromo

El cromo es un elemento natural que se encuentra en las rocas, en los animales, en las plantas y en el suelo. Puede existir en varias formas diferentes. Dependiendo de la forma que adopte, puede ser un líquido, sólido o gas. Los estados de oxidación más comunes son el cromo (0), cromo (III) y cromo (VI). Es un elemento inodoro e insípido [18].

Las principales fuentes de contaminación de cromo son la minería y la industria. La extracción de la cromita ($FeOCr_2O_3$), es la fuente más evidente y que puede causar las concentraciones más altas de polvo de cromo en el ambiente. En la industria, el cromo se utiliza en el revestimiento de metales (cromados), decoración y cambios de color de distintos materiales. Además, es un agente en los procesos de curtido de pieles. [19].

Toxicidad

El cromo (VI) es más tóxico que el cromo (III), para ambas exposiciones tanto agudas como crónicas. El tracto respiratorio es el principal órgano afectado por el cromo (VI) después de una exposición por inhalación. En casos de inhalación de elevadas concentraciones de CrO_3, se ha reportado dificultad para respirar, tos y sibilancias. Otros efectos debidos a de una exposición aguda por inhalación a concentraciones muy altas de cromo (VI) incluyen efectos gastrointestinales y neurológicos, mientras que la exposición dérmica provoca quemaduras en la piel. La ingestión de grandes cantidades de cromo (VI) causa efectos gastrointestinales, incluyendo dolor abdominal, vómitos, y hemorragia. La exposición crónica a la inhalación de cromo (VI) conlleva a efectos en el tracto respiratorio, bronquitis, disminución de la función pulmonar, neumonía, asma, y picazón y dolor nasal. También, ya sea por inhalación o exposición oral, se pueden producir efectos sobre el sistema inmunológico hígado, riñón, gastrointestinal, entre otros. La exposición dérmica puede causar dermatitis de contacto, sensibilidad y ulceración de la piel. La Concentración de Referencia (CR) para el cromo (VI) (partículas) es 1,0E-07 $mg \cdot L^{-3}$ basado en efectos respiratorios en ratas. [20].

V. Parte experimental

V.1. Material adsorbente

Para este trabajo de tesis se utilizó como material adsorbente de partida un carbón activado comercial en polvo, de la marca Panreac, Lote 0000097644. En este estudio se codificó el material de partida como CC.

Para la funcionalización o modificación superficial del CC, se utilizó cinco reactivos: ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), hidróxido de sodio (NaOH), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y cloruro de sodio (NaCl). Para los tres primeros reactivos se trabajó con soluciones a concentración de 2 y 5 M, mientras que para el peróxido de hidrógeno se usó concentraciones de 15 y 30% v/v, esto para determinar si existe alguna diferencia notoria en la adsorción con el uso a diferentes concentraciones de cada ácido o base. Para la modificación con cloruro de sodio, se trabajó en las siguientes concentraciones: 5%, 10%, 20% y 40% m/v, para poder determinar la influencia de la fuerza iónica, y cómo se afecta en la capacidad de adsorción con la variación de concentración de la sal.

Para la funcionalización de los carbones, antes del tratamiento se secó el CC durante una noche a 80°C. Para cada muestra, se utilizó matraces de 200 mL, en donde se mezcló 1,5 gramos de CC con 100 mL de una solución mencionada anteriormente y se dejó agitando durante 24 h a 50°C. En el caso de las muestras de CC con H_2O_2 se dejó agitando la mezcla durante 3 h a temperatura ambiente. Finalizado este tiempo se filtró el CC funcionalizado usando papel filtro Whatman N°42 y se lavó varias veces el CC funcionalizado con 150 mL de agua destilada durante 2 h hasta que la conductividad final del agua de lavado fue de 5 $\mu S \cdot cm^{-1}$. Finalmente, el secado del carbón activado modificado se realizó a 50°C durante 24 h. En la Figura 4 se muestra el diagrama de flujo del proceso realizado.

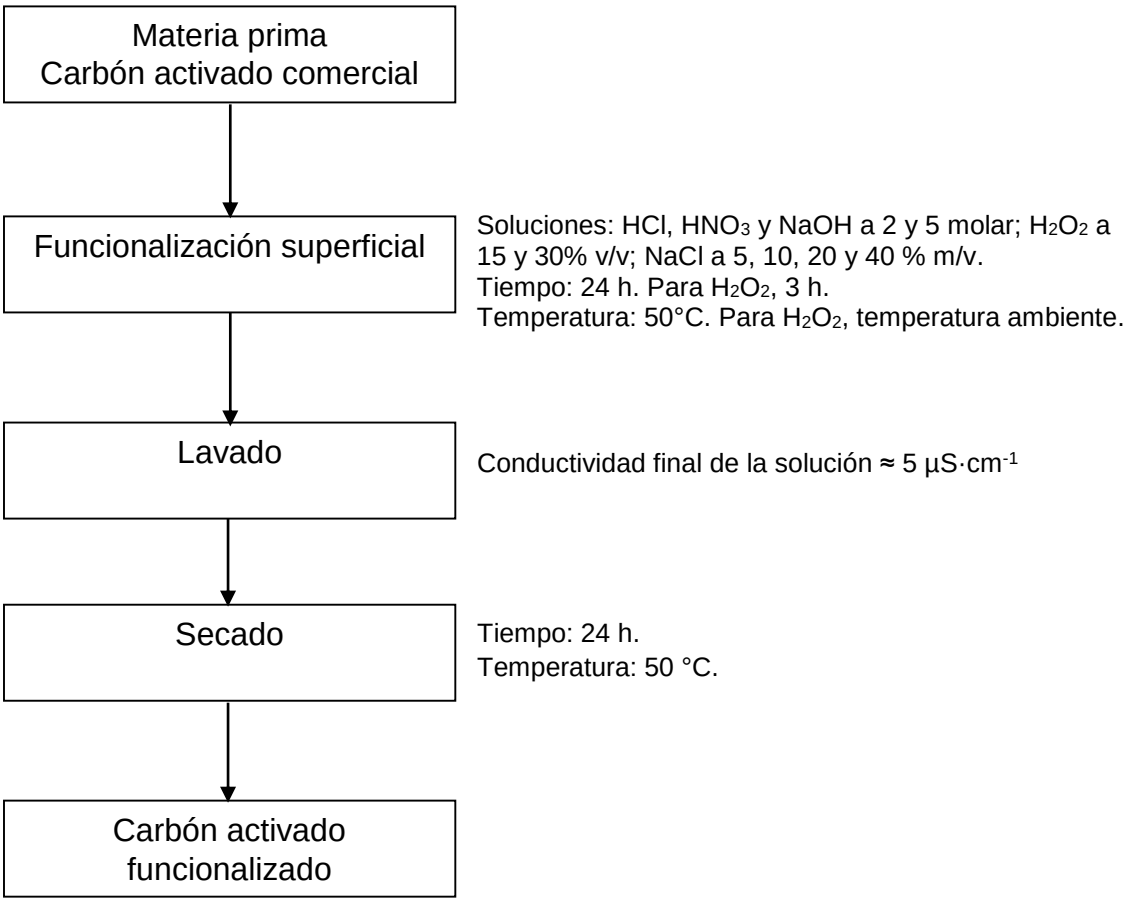


Figura 4. Diagrama de flujo del proceso de funcionalización superficial del carbón

Nomenclatura

Para la identificación de cada muestra, se utilizó la siguiente nomenclatura: (CC) para el carbón activado comercial sin tratar; a su vez, (CM) para indicar que el carbón está funcionalizado. Los reactivos fueron codificados como: (A1) ácido clorhídrico, (A2) ácido nítrico, (B) hidróxido de sodio, (HO) peróxido de hidrógeno y (S) cloruro de sodio. Finalmente, dado que se trabajó a diferentes concentraciones, se utilizó para los cuatro primeros reactivos el valor de la concentración para diferenciarlos; y en el caso de la sal, el porcentaje m/v. Las muestras codificadas y las condiciones utilizadas en cada tratamiento se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura de los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización, y condiciones del tratamiento.

Nomenclatura	Tipo de modificación	Solución de modificación	Concentración de la solución modificadora
CC	Sin modificar	-	-
CM – A1 – 2M	Ácida	Ácido clorhídrico	2M
CM – A1 – 5M	Ácida	Ácido clorhídrico	5M
CM – A2 – 2M	Ácida	Ácido nítrico	2M
CM – A2 – 5M	Ácida	Ácido nítrico	5M
CM – B – 2M	Básica	Hidróxido de sodio	2M
CM – B – 5M	Básica	Hidróxido de sodio	5M
CM – HO – 15P	Medio oxidante	Peróxido de hidrógeno	15% v/v
CM – HO – 30P	Medio oxidante	Peróxido de hidrógeno	30% v/v
CM – S – 5P	Fuerza iónica	Cloruro de sodio	5% m/v
CM – S – 10P	Fuerza iónica	Cloruro de sodio	10% m/v
CM – S – 20P	Fuerza iónica	Cloruro de sodio	20% m/v
CM – S – 40P	Fuerza iónica	Cloruro de sodio	40% m/v

V.2. Técnicas de caracterización

Para poder conocer las características estructurales, texturales y morfológicas del carbón activado en presencia y ausencia de funcionalización, se aplicó las siguientes técnicas:

- Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}):

Se evaluó el punto de carga cero, (pH_{PZC}) que es valor del pH donde la superficie del adsorbato tiene una carga superficial de cero. Para ello se prepararon soluciones ácidas y básicas y se controló que el pH fuese igual a 2, 4, 6, 8, 10 y 12. Para regular el pH, se utilizó HCl para las soluciones ácidas y NaOH para las soluciones básicas. Para cada valor de pH, se agregó en un vial de 20 mL 0,1 g de carbón activado con 20 mL de solución a un pH mencionado líneas arriba y se mantuvo la mezcla en agitación constante durante 24 horas utilizando un agitador múltiple (VELP Scientifica Multistiner 15, agitación dial 3) a temperatura ambiente. Finalizado ese tiempo se filtró la mezcla y se midió el pH de la solución filtrada utilizando un potenciómetro WTW Series modelo PH730 conectado a un electrodo de KCl WTW pH-Electrode Sentix 81. El pH_{PZC} se obtuvo al graficar los valores de ΔpH versus pH inicial.

- Titulación Boehm:

La titulación Boehm es un método que se utiliza para la determinación de grupos ácidos oxigenados superficiales en materiales carbonosos. Ésta se basa en que los grupos ácidos superficiales son neutralizados con bases de diferente fuerza. El hidróxido de sodio (NaOH) es la base más fuerte y neutraliza todos los grupos funcionales ácidos (grupos fenólicos, lactónicos y carboxílicos), el carbonato de sodio (Na_2CO_3) neutraliza los grupos ácidos de fuerza intermedia (carboxílicos y lactónicos) y el bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) neutraliza sólo los grupos débiles (fenólicos). La estandarización del NaOH se realizó primero usando biftalato de potasio, luego esta solución se usó para valorar el HCl, y finalmente ésta se usó para estandarizar las dos bases restantes. Cada solución fue preparada y estandarizada el mismo día. Para la determinación de la cantidad de los grupos funcionales presentes en los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización, en cada caso se mezcló 0,02 g de carbón con 20 mL de la base (NaOH, $NaHCO_3$ y Na_2CO_3), cada una a la concentración de 0,05 M. A partir de la diferencia en la concentración de cada base, antes y después de estar en contacto con el carbón, se determinó la cantidad de los grupos funcionales. Las titulaciones de estas soluciones se realizaron usando un potenciómetro WTW Series modelo PH730 conectado a un electrodo de KCl WTW pH-Electrode Sentix 81, con el que se monitoreó el cambio de pH al ir agregando poco a poco una solución de HCl 0,05 M usando una micropipeta semiautomática.

- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):

La espectroscopia infrarroja permitió determinar la presencia de los diferentes grupos funcionales, los cuales poseen un pico característico en las diferentes zonas del infrarrojo. Previo al ensayo la muestra a analizar fue secada en la estufa a 80°C por 16 h. Se pesó 0,01 g de la muestra la cual fue pulverizada y mezclada con 0,09 g de $KBr_{(s)}$ en un mortero de ágata. La mezcla fue comprimida en una prensa hasta obtener una pastilla fina, la cual fue colocada en el espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 FTIR (ubicado en el Laboratorio de Instrumentación de la Sección Química) y fue analizada en el rango espectral de 4000 - 500 cm^{-1}.

- Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

La determinación de la composición elemental de las muestras se realizó mediante la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) y el morfológico a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Ambos ensayos se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650, ubicado en el Laboratorio de Materiales de la Sección de Ingeniería Mecánica. Las micrografías SEM fueron tomadas con tres tipos de sistemas de detección: electrones secundarios (SE), electrones retrodispersos (BSE) y detección mixta (MIX).

Previo al ensayo la muestra a analizar se secó a 80°C en la estufa durante 16 h para eliminar cualquier traza de humedad. Luego se esparció una pequeña cantidad de la muestra en una oblea de carbono, hasta tener una superficie cubierta uniformemente. La oblea fue llevada al microscopio para el análisis morfológico (SEM) y químico (EDX). Las micrografías se obtuvieron con aumentos de 300X y 1000X.

- Adsorción – Desorción de Nitrógeno

El análisis textural de las muestras se realizó aplicando la técnica de adsorción – desorción de N_2. Esta técnica permite determinar el área superficial de una distribución de poros en un sistema gas-sólido. Las isotermas de adsorción de los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización se obtuvieron graficando el volumen adsorbido de N_2 vs. presión relativa (p/p_o). El equipo utilizado para este análisis fue un Gemini VII 2390t ubicado en el Laboratorio de Investigación en Físico Química de la Facultad de Ciencias de la UNI.
Previo al análisis todas las muestras fueron secadas en estufa a 120°C por aproximadamente 16 h. Luego, los carbones modificados con un ácido o una base fueron degasificados en alto vacío en un ambiente inerte de He por 8h a 150°C, mientras que los carbones modificados con una sal iónica fueron degasificados en alto vacío y en He por 2 h a 100 °C.
A partir de la isoterma de N_2, se calculó el área superficial específica (S_{BET}) usando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (Ecuación 9).

$$\frac{1}{v\left[\left(\frac{p_o}{p}\right)-1\right]} = \frac{c-1}{v_m c}\left(\frac{p}{p_o}\right) + \frac{1}{v_m c} \qquad \text{Ecuación 4}$$

Donde: υ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) es el volumen de N_2 adsorbido por la muestra en el equilibrio; p/p_o representa la presión relativa; C es la constante del método BET y V_m ($cm^3 \cdot g^{-1}$) es el volumen adsorbido en la monocapa.

El volumen y área microporosa se determinó utilizando el método t-plot que viene a ser la representación del espesor estadístico de la capa adsorbida vs. volumen adsorbido, aplicando la siguiente ecuación:

$$t = \left[\frac{13{,}99}{0{,}034 - log\ (\frac{p}{p_o})}\right]^{0,5} \qquad \text{Ecuación 5}$$

Donde: t (nm) es la representación del espesor estadístico de la capa adsorbida de N_2 como una función de la presión relativa (p/p_o). El área mesoporosa se determinó por diferencia entre el área superficial específica (S_{BET}) y el área microporosa.

- Cinética de adsorción

Para los ensayos de cinética de adsorción, se trabajó con el carbón activado en presencia y ausencia de funcionalización como material adsorbente y soluciones de iones Cd (II) y Cr (III) como adsorbatos. Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo en un sistema por lotes de 16 muestras; cada muestra fue colocada en un vial que contenía 15 mg de adsorbente con 20 mL de una solución conteniendo el adsorbato (Cd o Cr) a un pH = 5 y a una concentración inicial de 10 ppm. La mezcla se mantuvo en agitación constante en distintos tiempos: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210 y 240 min. Finalizado el tiempo previsto para cada vial, se filtró, se bajó el pH hasta llegar a 3 y se midió la concentración de adsorbato resultante usando el equipo de absorción atómica Perkin Elmer 3100. Para generar la curva de calibración para el cadmio, se usaron los siguientes puntos: 0,5; 0,75; 1; 1,5 y 2 ppm. Para la curva de calibración del cromo, se utilizaron los siguientes puntos: 1, 3, 4 y 5 ppm. La cantidad

removida de un adsorbato en un determinado tiempo se expresa a través de la capacidad de adsorción (q_t), que se obtiene mediante la ecuación:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \qquad \text{Ecuación 6}$$

Donde: C_0 ($mg \cdot L^{-1}$) es la concentración inicial del adsorbato, C_t ($mg \cdot L^{-1}$) es la concentración del adsorbato en el tiempo t, *V* (L) es el volumen de la solución y m (g) es la masa del adsorbato.

Las curvas cinéticas se determinaron graficando el valor de q_t vs el tiempo de contacto "t". Los resultados obtenidos permitieron determinar el tiempo de equilibrio. Posteriormente, los resultados cinéticos fueron correlacionados con los modelos cinéticos de: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich, a fin de poder establecer los parámetros cinéticos de la adsorción para cada ion metálico.

- Efecto de los parámetros de adsorción

La adsorción se puede verse afectada por distintos parámetros, como: pH del medio, masa del adsorbente y temperatura en el proceso de adsorción. Para analizar el efecto, se varió el parámetro de estudio, manteniendo las demás condiciones del proceso constantes y se determinó las variaciones en la capacidad máxima de adsorción en el equilibrio. El procedimiento realizado fue similar al de la cinética. En el caso de la temperatura, se trabajó en el rango de 10 a 30 ºC; para determinar el efecto del pH de la solución se realizaron ensayos en el rango de 3 a 5. La masa del adsorbente se varió entre 10 y 20 mg. Con los resultados de las constantes de equilibrio obtenidas a diferentes temperaturas, se aplicó la ecuación de Van't Hoff para obtener el valor de la energía libre.

VI. Resultados y discusión

VI.1. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}):

Siguiendo la metodología explicada en el ítem V.2., se obtuvieron los valores de $pH_{inicial}$ y pH_{final} del carbón activado comercial (CC) después de 24 h de contacto con soluciones a diferentes pH. En la figura 5 se observa la gráfica de ΔpH versus $pH_{inicial}$ obtenida para la muestra CC. En la curva se linealizan los valores obtenidos en el intervalo de pH de 4 a 10. El punto donde la gráfica se intercepta con el eje de $pH_{inicial}$ es alrededor de pH = 7, el cual representa el punto de carga cero (pH_{pzc}) de la muestra de carbón CC. Por lo tanto, cuando el pH = pH_{PZC} la densidad de carga en la superficie del carbón activado es cero. Cuando el pH < pH_{PZC} el agua dona protones a la superficie del adsorbente, por lo que esta se encuentra cargada positivamente y puede atraer aniones. En cambio, cuando el pH > pH_{PZC} sucede lo contrario, la superficie se encuentra cargada negativamente, lo que permite atraer cationes.

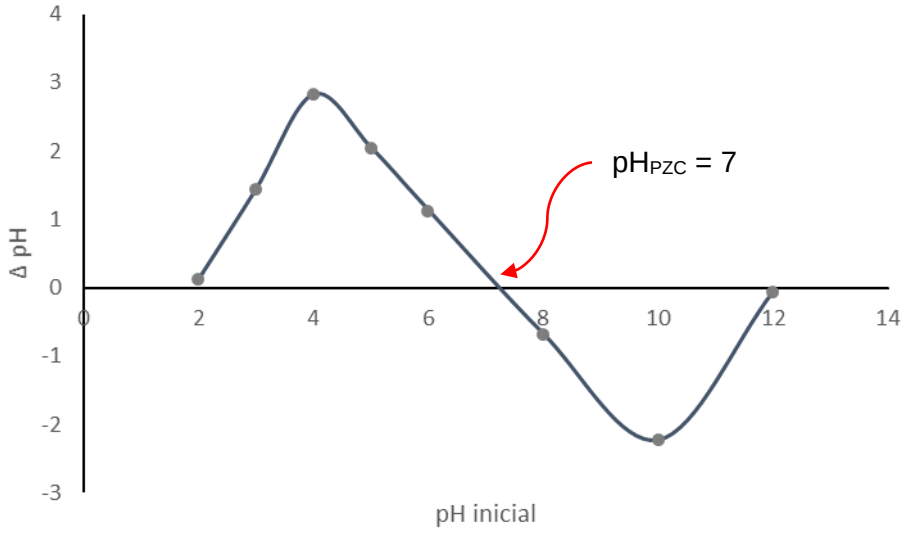


Figura 5. Determinación del punto de carga cero de la muestra CC.

Siguiendo el mismo procedimiento realizado con la muestra CC, en el Anexo 1 – figuras 1 - 12, se han graficado los valores de ΔpH versus $pH_{inicial}$ para cada uno de los carbones funcionalizados y se ha determinado el pH_{PZC}. Los resultados obtenidos difieren con respecto al carbón activado sin modificar (muestra CC), pero son congruentes cuando se compara considerando cada tratamiento (Figura 6). En la mayoría de los casos no se observó mayor diferencia en los valores de pH_{PZC} en los carbones funcionalizados en un mismo medio con concentraciones de 2M o 5M.

La Figura 6 es un cuadro comparativo de los pH_{PZC} de las muestras analizadas, en donde se aprecia como varía el pH_{PZC} de acuerdo al tratamiento con cada solución. El carbón sin tratar se muestra con barras de color violeta, las muestras tratadas con ácido se representan con las barras rojas. Las barras azules representan las muestras tratadas con hidróxido de sodio, las muestras tratadas con peróxido de hidrógeno están representadas en amarillo, y finalmente las muestras tratadas con solución salina son las barras verdes.

En los carbones funcionalizados con HCl y HNO_3 (Anexo 1 – figuras 1 - 4), el pH_{PZC} se desplazó hacia la zona ácida, lo cual es congruente con una modificación ácida, este cambio fue menor con el carbón modificado con HCl 2M. La forma de la curva de la muestra CM-A1-2M se parece a la del carbón de partida (CC), tanto en la zona positiva como en la negativa, y el pH_{PZC} de esta muestra es de ≈ 6,7. (Anexo 1 – figura 1). En la figura 6 se observa que en las muestras CM-A1-5M y CM-A2-5M, el pH_{PZC} es menor que en sus homólogas tratadas a una concentración de 2M. Dicho punto se encontró alrededor de pH= 5.

En los carbones modificados con NaOH, el punto de carga cero se desplazó hacia la zona básica, alrededor de un pH 11,5 para ambas concentraciones. Las figuras 5 y 6 – Anexo 1 muestran una similitud en ambas gráficas.

El pH_{PZC} de los carbones funcionalizados con una sal iónica descendió mínimamente con respecto a CC, independientemente de la concentración de la sal. Se aprecia en las figuras 9 y 10 – Anexo 1, que no hay mayor variación en los resultados obtenidos, las gráficas obtenidas son muy similares entre sí, y se parecen a la obtenida con el material de partida (CC) donde tanto la curva de la zona positiva como de la negativa son parecidas, lo que indica que la presencia de sal a diferente concentración no tuvo un efecto significativo en el pH_{PZC}.

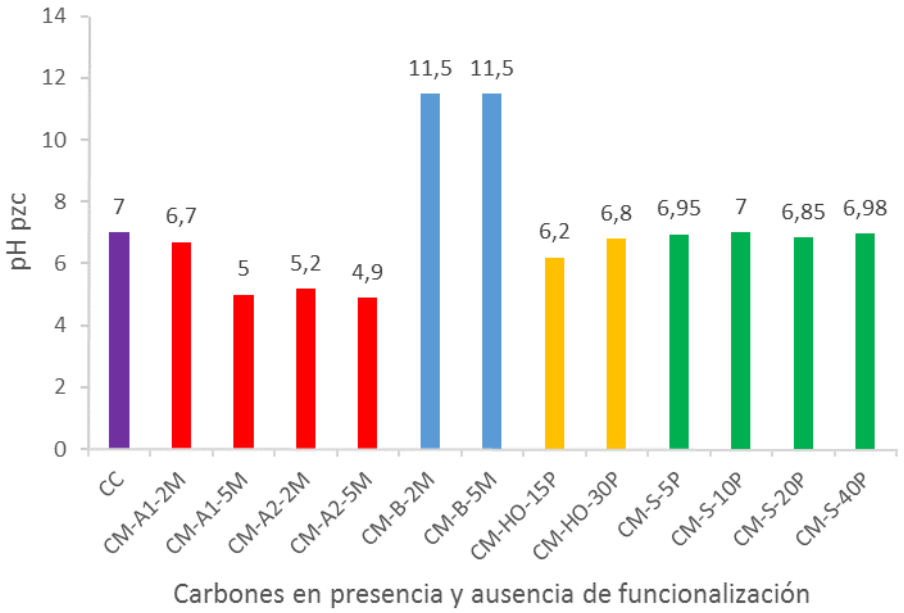


Figura 6. Comparación de los puntos de carga cero de los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización.

Por otro lado, los carbones funcionalizados con HCl, no fueron afectados en su resistencia mecánica con el tratamiento ácido, en el sentido que no se observó cambio en el tamaño de partícula y el sólido se pudo separar con el papel filtro Whatman N° 42.

En cambio, los carbones modificados con HNO_3 2M se vieron afectados por el medio ácido observándose una disgregación a tamaño de partículas más pequeñas, que en algunos casos (pH > 6) se mantenían en suspensión obteniéndose una solución más turbia y difícil de filtrar. Para ambas concentraciones de 2M y 5M la reducción del tamaño

de partícula se observó a partir de pH ≥ 2. Un comportamiento similar se observó con los carbones modificados con H_2O_2 con 15% y 30%.

VI.2. Determinación de la acidez superficial:

Siguiendo el procedimiento descrito en el ítem V.2., se determinó la cantidad de grupos funcionales ácidos presentes en los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización utilizando tres bases: NaOH, $NaHCO_3$ y Na_2CO_3.

Como ejemplo, se muestra en las tablas 2 y 3 los resultados obtenidos mediante titulación Boehm para el carbón activado sin funcionalización. De la misma forma, se calculó la acidez superficial de los carbones funcionalizados, cuyos resultados del análisis se presentan en el Anexo 2 – tabla 1. En la tabla 4 se muestra en forma comparativa los resultados de acidez considerando los tres grupos ácidos de diferente intensidad. En la figura 7 se compara la acidez superficial total de los diferentes carbones funcionalizados.

Como se puede apreciar en la tabla 4, los carbones tratados con ácido incrementan su acidez total en relación con el carbón activado sin funcionalizar, y es mayor en los carbones tratados con HNO_3 (CM-A2) que con HCl (CM-A1); esta acidez está reflejada en un incremento de los grupos carboxílico (acidez débil) y fenólico (acidez aún más débil) y con una reducción de los grupos lactónicos.

En caso del HCl la influencia de variación de concentración no es significativa. En cambio, en el caso del HNO_3, la muestra con menor concentración (2M) del ácido exhibe un mayor incremento de acidez total.

Los carbones tratados con NaOH (CM-B) reducen notoriamente su acidez total, este efecto es mayor con un incremento de la concentración de NaOH como se comprueba al comparar la muestra CM-B-5M con la muestra CM-B-2M. Esta reducción de acidez puede deberse a que con un aumento del pH los grupos funcionales carboxílico y fenólico se protonan. Adicionalmente, los grupos $-OH^-$ de la base se pueden adsorber en la superficial del carbón aumentando la carga negativa del mismo.

La muestra CM-HO-15P tratada con H_2O_2 de efecto oxidante moderado que incrementa levemente la acidez inicial, con un ligero aumento de los grupos carboxílicos y uno considerable de los fenólicos, al compararse con la muestra CC. Sin embargo, al incrementar el contenido de H_2O_2 – 30% v/v, el mayor efecto oxidante afecta la acidez total del material, reduciendo en forma proporcional todos los grupos funcionales.

Finalmente, en los carbones tratados con NaCl a diferentes concentraciones, no se aprecia un cambio apreciable en la acidez total comparado con CC, siendo los grupos fenólicos los que más varían al cambiar la concentración de la sal empleada en la funcionalización.

Tabla 2. Resultados de la titulación Boehm para la muestra CC.

	Concentración inicial	Concentración final	Variación de Concentración	V_{sol} (mL)	Masa (mg)	mmol $H^+ \cdot g^{-1}$
NaOH	0,049	0,046	0,003	20	20	2,779
$NaHCO_3$	0,046	0,041	0,005	20	20	9,594
Na_2CO_3	0,047	0,0469	0,0001	20	20	0,11

Tabla 3. Grupos superficiales presentes en la muestra CC.

Grupos funcionales	mmol $H^+ \cdot g^{-1}$
Carboxilo	1,28
Lactónico	1,39
Fenólico	0,11

Tabla 4. Grupos funcionales ácidos presentes determinados por titulación Boehm.

Muestra	Cantidad de grupos funcionales (mmol $H^+ \cdot g^{-1}$)			
	Total	Carboxílicos	Lactónicos	Fenólicos
CC	2,78	1,28	1,39	0,11
CM-A1-2M	2,84	1,33	0,99	0,51
CM-A1-5M	2,86	1,37	0,94	0,54
CM-A2-2M	3,31	1,52	1,13	0,66
CM-A2-5M	3,05	1,61	1,01	0,43
CM-B-2M	1,54	0,39	0,66	0,49
CM-B-5M	1,20	0,25	0,49	0,46
CM-HO-15P	2,99	1,38	1,20	0,42
CM-HO-30P	2,67	1,23	1,04	0,40
CM-S-5P	2,64	1,19	1,24	0,21
CM-S-10P	2,88	1,30	1,32	0,26
CM-S-20P	2,74	1,29	1,32	0,14
CM-S-40P	2,77	1,33	1,39	0,06

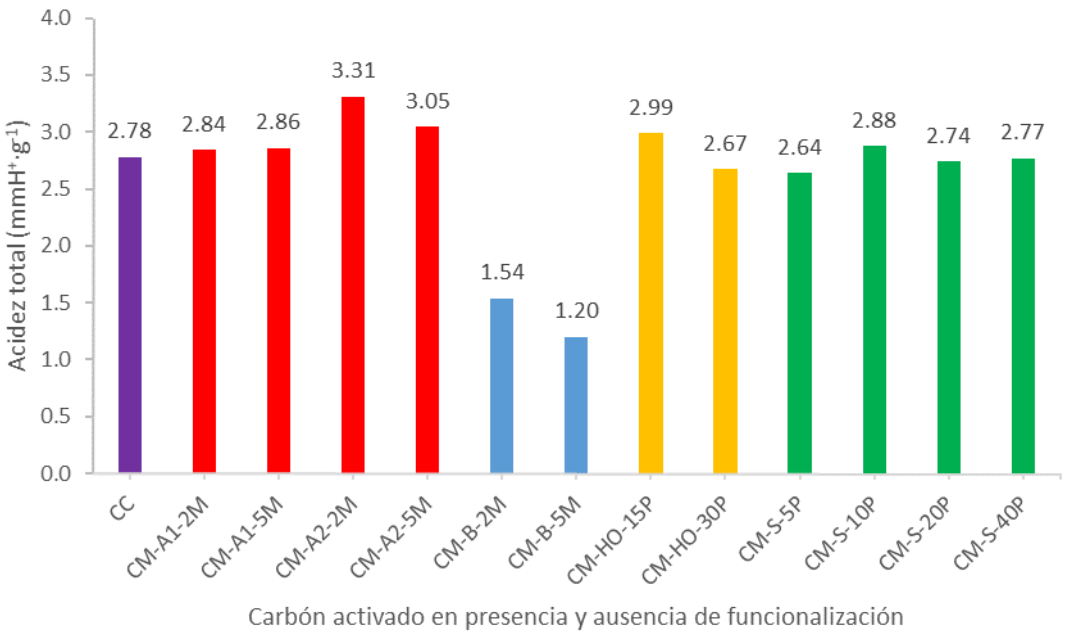
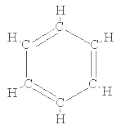
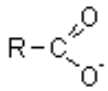
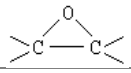


Figura 7. Comparación de la acidez superficial de los carbones en presencia y ausencia de funcionalización.

VI.3. Espectroscopia Infrarroja:

En la figura 8 se presenta el espectro FTIR del carbón activado comercial (CC). La banda a 3438 cm^{-1} es atribuida al estiramiento del enlace O-H presente en los grupos carboxílicos –COOH, alcohólicos y fenólicos –OH. El pico alrededor de 1600 cm^{-1} se relaciona con el estiramiento del enlace doble C=C (anillos aromáticos). Finalmente, el pico a 1225 cm^{-1} se asocia con las vibraciones de estiramientos C-O, en particular de los grupos epóxido. No se aprecia ningún pico alrededor de 1127 cm^{-1} en donde comúnmente aparecen las señales de estiramiento del grupo P=O en el éster de fosfato o de otras distintas especies de fosfato, tampoco aparecen otras señales relacionadas con la presencia de KOH o $ZnCl_2$, por lo que se puede intuir que el carbón precursor ha sido activado en forma física. La tabla 5 muestra un resumen de los grupos funcionales detectados en la muestra CC.

Tabla 5. Resumen de los grupos funcionales presentes en la muestra CC.

Número de onda (cm^{-1})	**Grupo funcional**	**Esquema**
3438	- OH (alcoholes, carboxílicos y fenólicos)	
1600	-C=C- (arilo)	
1575	- C(O)O$^-$ (carboxilato)	
1225	- C-O-C (epóxido)	

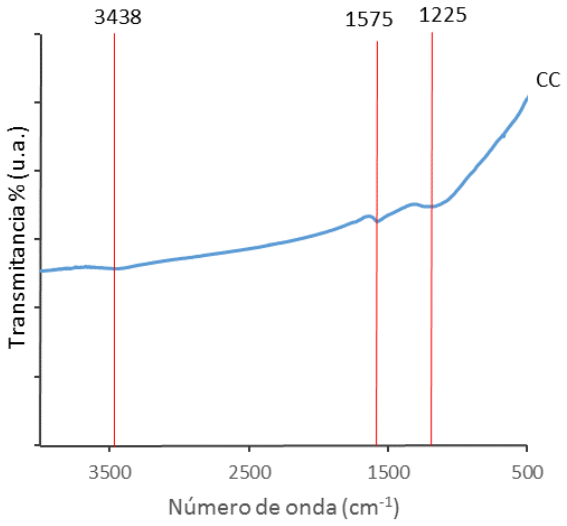


Figura 8. Espectro FTIR de la muestra CC.

En la figura 9 se comparan los espectros FTIR del carbón sin modificar con los tratados con HCl. Se puede apreciar que la muestra CM-A1-2M presenta una variación significativa en la intensidad de la banda alrededor de 3438 cm^{-1} la cual es atribuida al estiramiento del enlace O-H presente en los grupos carboxílicos –COOH, alcohólicos y fenólicos –OH. También podría ser la presencia de cierto remanente de agua adsorbida presente durante el análisis. No se observó una variación mayor en los demás picos del espectro.

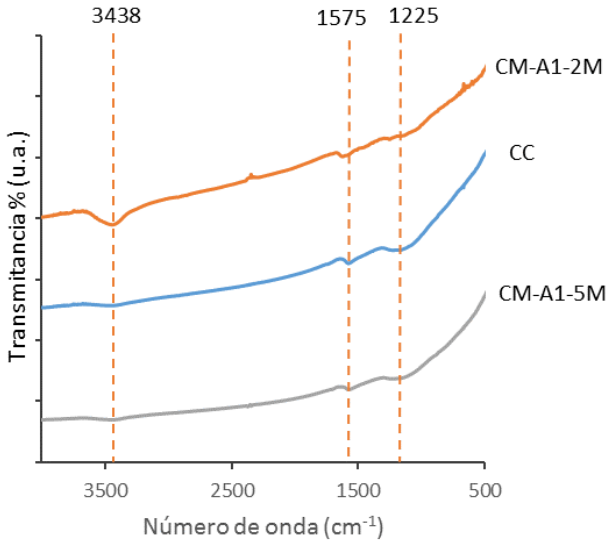


Figura 9. Comparación de los espectros FTIR de las muestras CC, CM-A1-2M y CM-A1-5M.

En la figura 10 se muestra comparativamente los espectros FTIR del carbón sin modificar con carbones tratados con HNO_3. Ambos carbones modificados muestran una mayor intensidad en la banda a 3436 cm^{-1} atribuida al estiramiento del enlace OH presente en los grupos carboxílicos y fenólicos. Adicionalmente, la muestra CM-A2-5M

presenta una leve diminución en los picos a 1575 cm^{-1} y 1225 cm^{-1}, asociados a los enlaces C=C arilos y epóxidos, respectivamente. A su vez, también podría haber cierta cantidad de agua remanente presente.

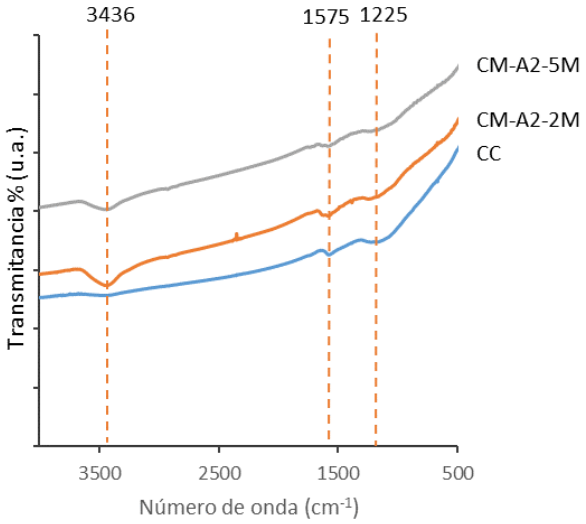


Figura 10. Comparación de los espectros FTIR de las muestras CC, CM-A2-2M y CM-A2-5M.

En la figura 11 se muestra comparativamente los espectros FTIR del carbón sin tratar con las muestras funcionalizadas con NaOH, se puede observar un incremento en la intensidad de la banda a 3436 cm^{-1} con relación a la muestra CC, lo cual se puede atribuir a un incremento de los grupos –OH proporcionados por la base (NaOH). Ambas muestras tratadas mostraron una reducción en la intensidad de la banda a 1575 cm^{-1}. También se reduce la intensidad del pico a 1225 cm^{-1}, y éste tiende a desaparecer en el carbón modificado CM-B-5M, lo cual es consistente con el mayor grado de la apertura de los grupos epóxido por la acción de la base más concentrada.

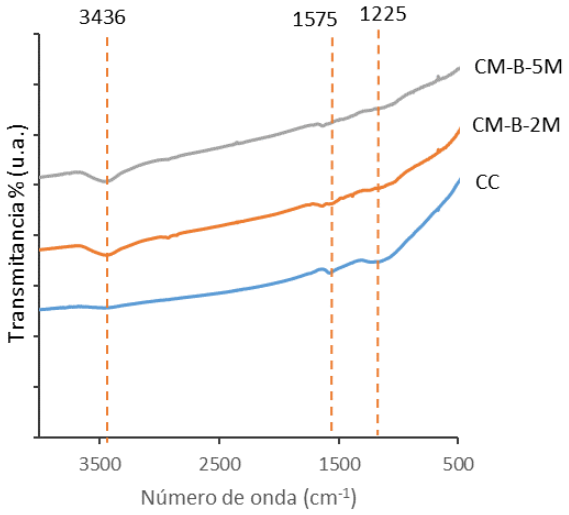


Figura 11. Comparación de los espectros FTIR de las muestras CC, CM-B-2M y CM-B-5M.

En la figura 12 se muestra comparativamente los espectros FTIR del carbón sin tratar con aquellos tratados con H_2O_2. Se puede apreciar que hay un incremento en la intensidad de las muestras tratadas alrededor del pico a 3438 cm^{-1}. A su vez, los picos a 1575 cm^{-1} y 1225 cm^{-1} no varían mucho en su forma e intensidad respecto al carbón sin tratar.

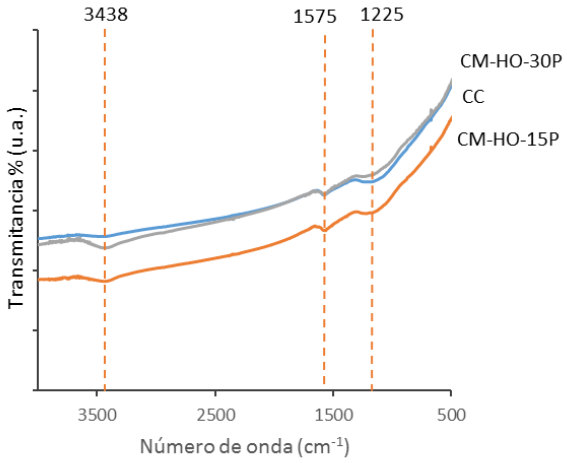


Figura 12. Comparación de los espectros FTIR de las muestras CC, CM-HO-15P, CM-HO-30P.

En la figura 13 se muestra comparativamente los espectros FTIR del carbón sin tratar, respecto a los modificados con NaCl. Las cuatro muestras tratadas mostraron un cierto incremento en la intensidad del pico a 3460cm^{-1} al ser comparadas con la muestra CC. Para las muestras CM-S-5P y CM-S-10P, los picos presentes a 1575cm^{-1} y 1225cm^{-1} prácticamente han desaparecido. Para los mismos picos, los carbones modificados CM-S-20P y CM-S-40P mostraron una similitud con la muestra CC. Esto se explica porque el NaCl es neutro a pH 7.

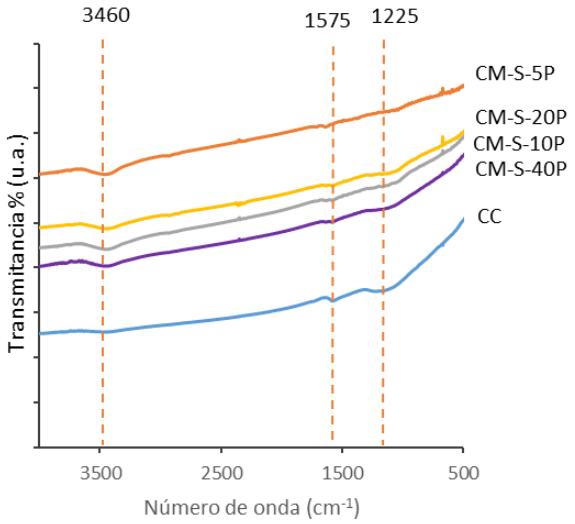


Figura 13. Comparación de los espectros FTIR de las muestras CC, CM-S-5P, CM-S-10P, CM-S-20P, CM-S-40P.

En resumen, de los espectros FTIR, se puede apreciar que hubo cierta modificación en los grupos superficiales; en especial, en el pico entre 3438 – 3460cm^{-1}. Para los carbones tratados con soluciones ácidas, la modificación más notoria se dio curiosamente a bajas concentraciones del ácido que permitió la saturación de los sitios superficiales ácidos. Para los carbones tratados con la base, la mayor modificación se dio a una concentración elevada (5M). Para los carbones tratados con una solución salina a concentraciones de 5 y 10%, el espectro FTIR se vio ligeramente afectado en los picos a 1575 y 1225 cm^{-1}. Por otro lado, queda una incertidumbre debido a la posible presencia de humedad presente durante el análisis.

VI.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM):

Se utilizó la microscopia electrónica de barrido para poder observar la morfología de los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización, la cual fue en todos los casos bastante heterogénea. En la figura 14 se puede observar al menos cuatro tipos diferentes de estructuras presentes en el carbón activado comercial, lo cual podría ser un indicativo de que el carbón está formado de una mezcla de al menos cuatro tipos de precursores diferentes en la síntesis. Entre las estructuras presentes, se encontraron (1) fragmentos de fibras, (2) bloques con hendiduras paralelas, (3) rejillas cuadriculares y (4) fragmentos minúsculos incrustados. Estas estructuras se encuentran distribuidas de manera aleatoria. En la micrografía con un aumento de 300X (Figura 14, izquierda), se pudo apreciar la forma de las tres primeras estructuras, mientras que la cuarta, se apreció mejor en la micrografía con un aumento de 1000X (Figura 14, derecha). En ningún caso se pudo observar claramente la forma de los poros.

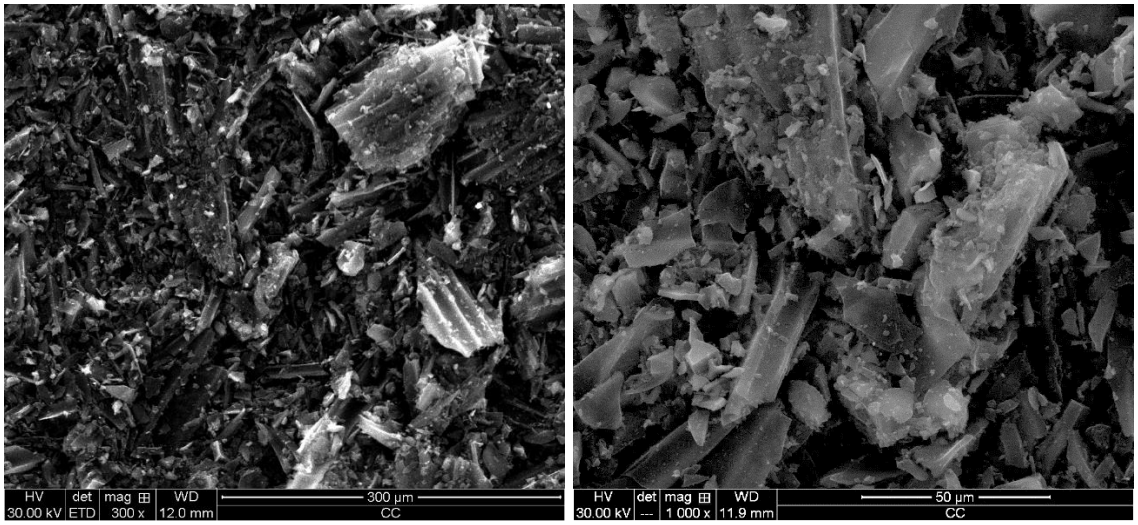


Figura 14. Micrografía de la muestra CC con 300X y 1000X de aumento.

Para los carbones modificados con HCl, HNO_3 y NaOH, el cambio en su morfología dependió del reactivo utilizado, en especial, se apreció un mayor cambio en el carbón tratado con NaOH. En cambio, las muestras tratadas con NaCl, no presentaron como era de esperar un cambio significativo.

Para la muestra CM-A1-2M (Figura 15), morfológicamente no se observó variaciones apreciables comparado con la muestra CC, ni a 300X ni a 1000X de aumento.

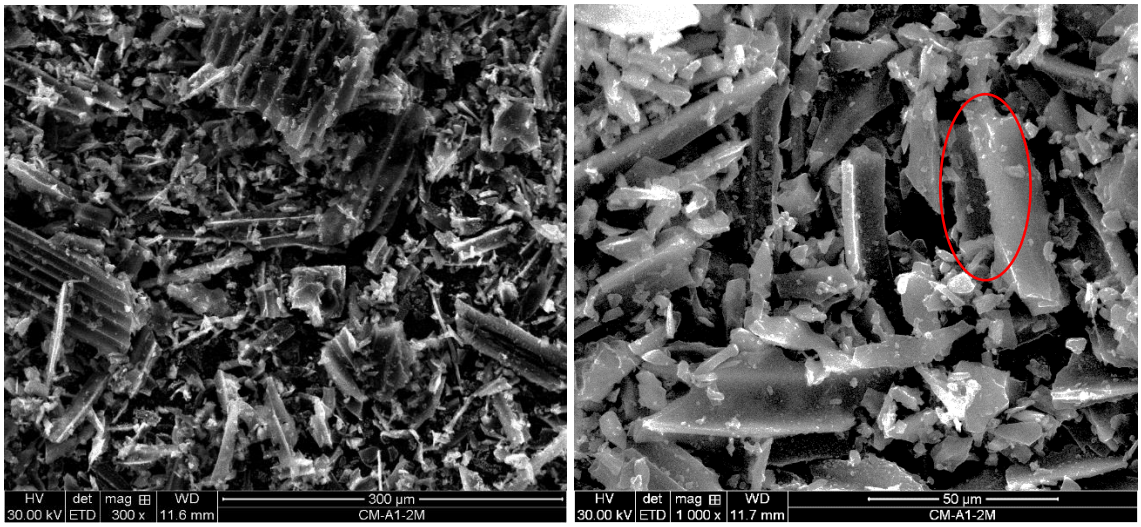


Figura 15. Micrografías de la muestra CM-A1-2M. Ampliación: 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

Para la muestra CM-A1-5M (Figura 16), tampoco se observó morfológicamente un cambio significativo, con un aumento de 1000X se observó que los bordes de las estructuras largas estaban más quebradas respecto a la muestra sin tratar.

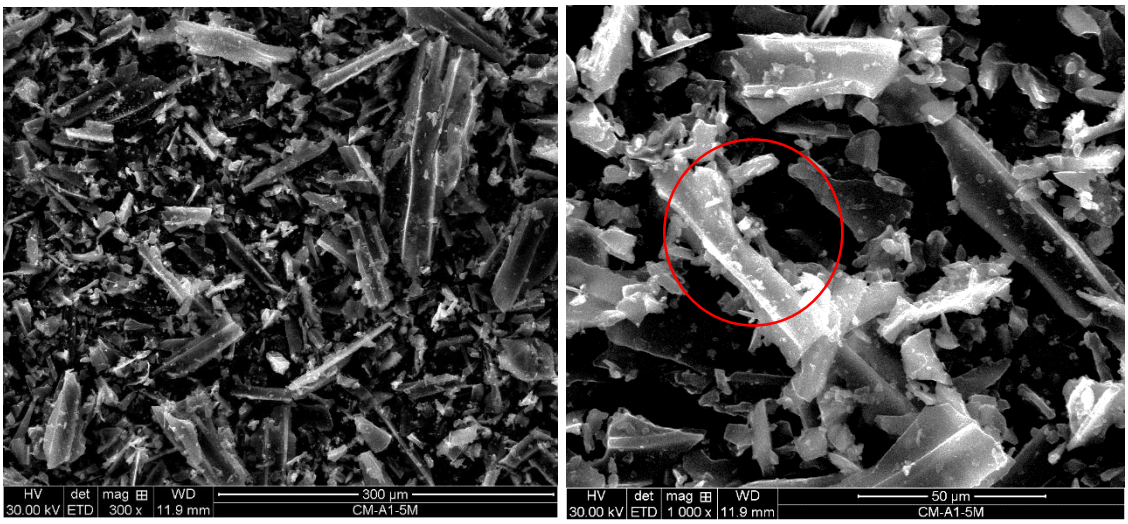


Figura 16. Micrografías de la muestra CM-A1-5M. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

En el caso de la muestra CM-A2-2M (Figura 17), se apreció que la morfología se vio modificada ligeramente, con respecto a la muestra sin tratar. Los bordes de las estructuras no presentaron la misma fineza que antes del tratamiento.

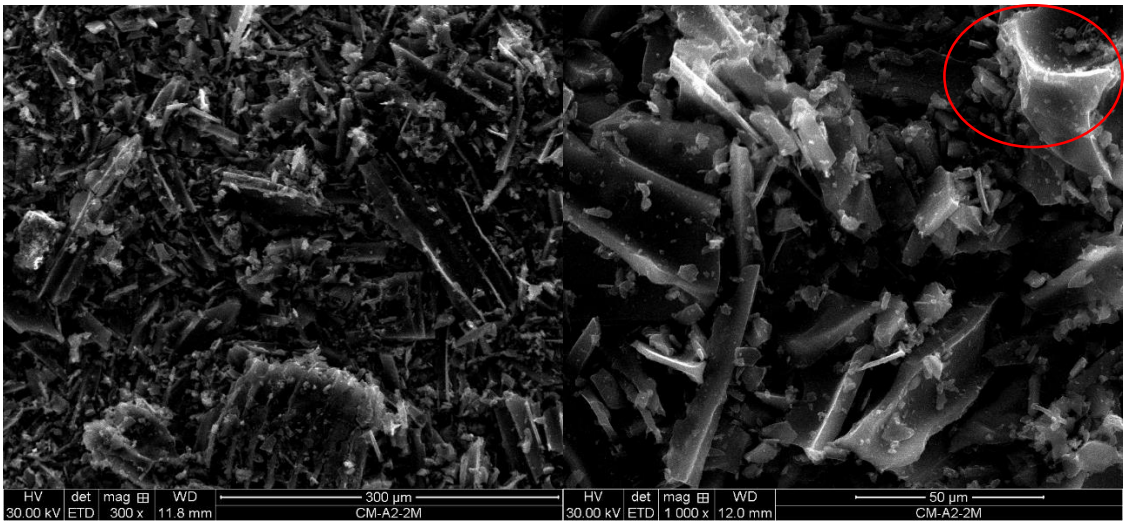


Figura 17. Micrografías de la muestra CM-A2-2M. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

Para la muestra CM-A2-5M (Figura 18), el cambio morfológico observado es relativamente mayor con respecto a la muestra CM-A2-2M, y esto se aprecia mejor con un aumento de 1000X. Los bordes de las estructuras se vieron más dañados, raspados, en comparación con la muestra CM-A2-2M. En ambos casos se aprecia bastante fragmentación.

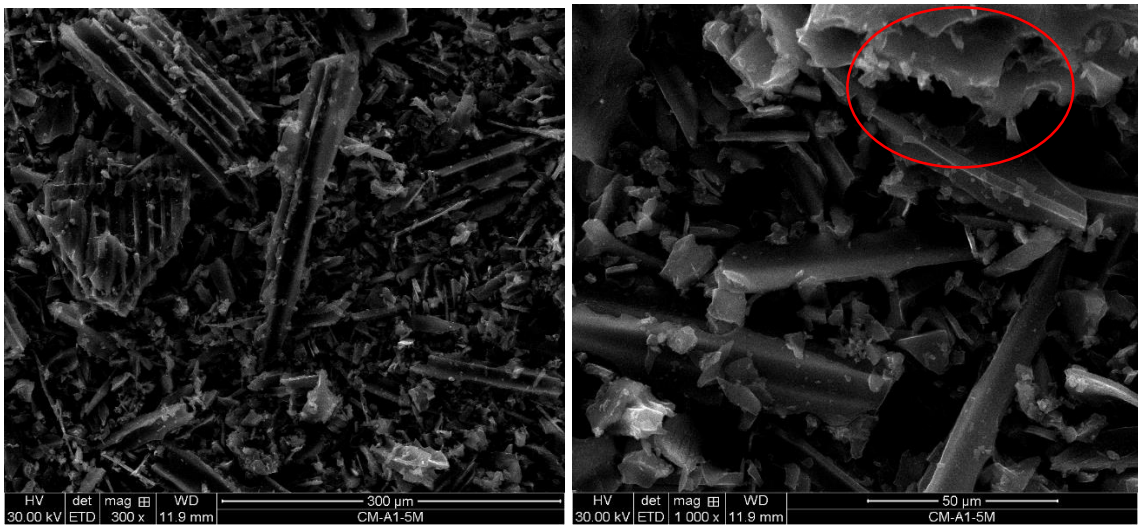


Figura 18. Micrografías de la muestra CM-A2-5M. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

Para la muestra CM-B-2M (Figura 19), con un aumento de 300X se pudo apreciar un mayor fraccionamiento del carbón, es decir el material se encuentra más disgregado y pulverizado con respecto a la muestra CC. Se aprecian fragmentos de las estructuras grandes y largas. Con un aumento de 1000 veces, se observó la ausencia de las pequeñas incrustaciones.

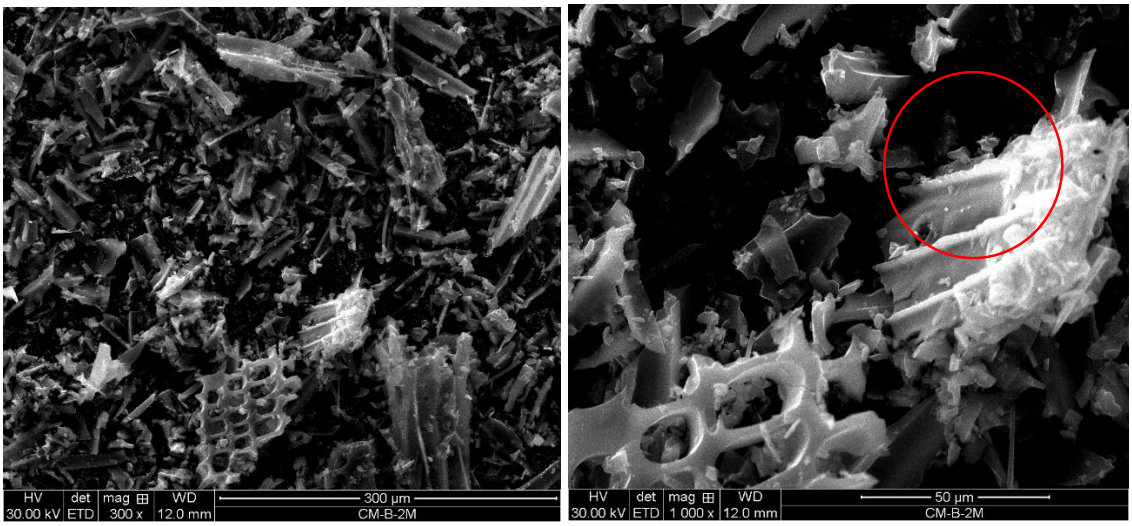


Figura 19. Micrografías de la muestra CM-B-2M. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

Para la muestra CM-B-5M (Figura 20), el efecto de la base es fue más notorio. Con un aumento de 300 veces, se observó que en el carbón modificado con NaOH 5M solo predominan las estructuras con forma de rama y los bloques con hendiduras. Con un aumento de 1000X, se aprecia mejor la desaparición de las pequeñas incrustaciones.

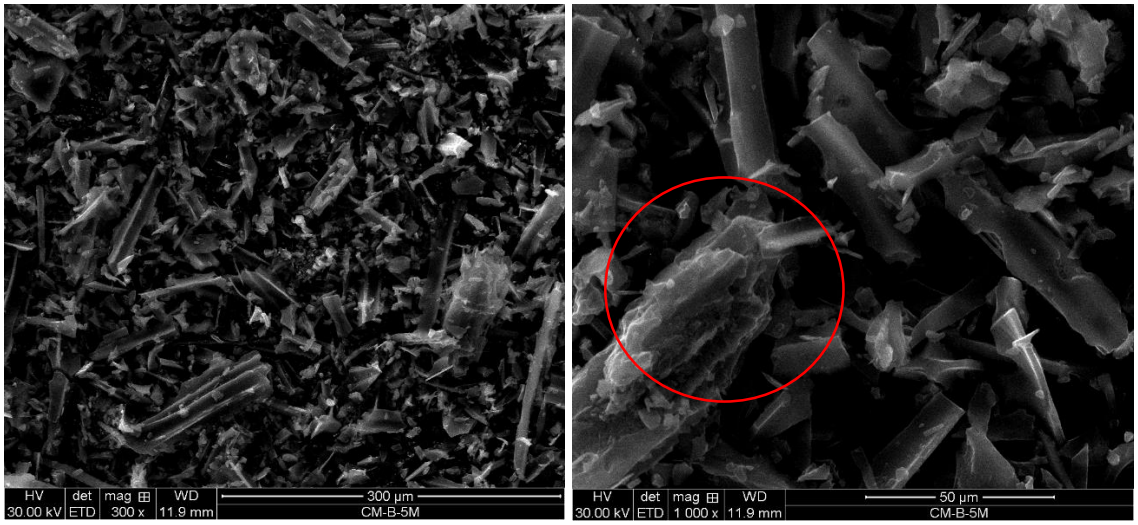


Figura 20. Micrografías de la muestra CM-B-5M. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

Para las muestras CM-HO-15P, CM-HO-30P (Figuras 21-22), el efecto del H_2O_2 es más intenso que con el tratamiento con NaOH. Con el aumento de 300 veces, se observó en el carbón modificado CM-HO-15P que solo predominan las estructuras con forma de filamentos. Con un aumento de 1000X, se aprecia mejor la desaparición de las pequeñas incrustaciones y la presencia de filamentos alargados.

Tanto el carbón CM-HO-15P como CM-HO-30P, mostraron que el material se encontraba más disgregado y pulverizado, observándose solo los filamentos alargados.

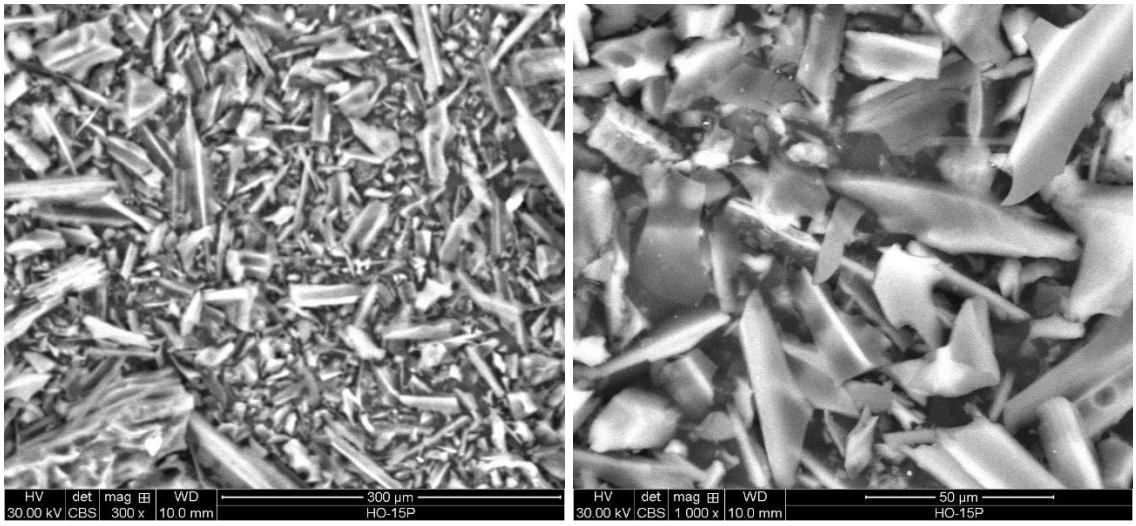


Figura 21. Micrografías de la muestra CM-HO-15P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

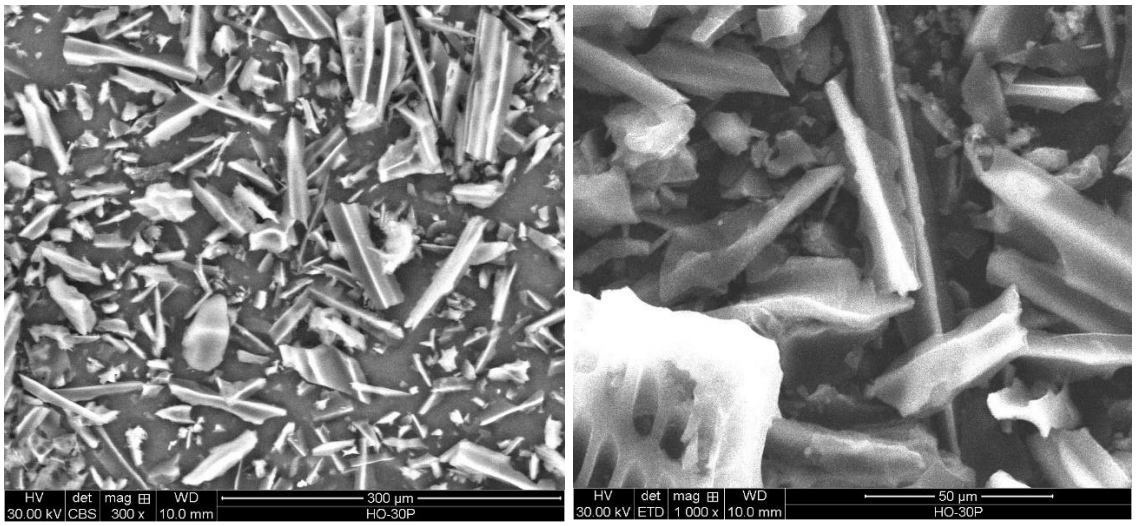


Figura 22. Micrografías de la muestra CM-HO-30P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

Para las muestras CM-S-5P, CM-S-10P, CM-S-20P y CM-S-40P (Figuras 23-26), no se apreció un cambio morfológico con relación al carbón CC. Esto era de esperarse considerando que tampoco se apreció un cambio apreciable con otras técnicas de caracterización.

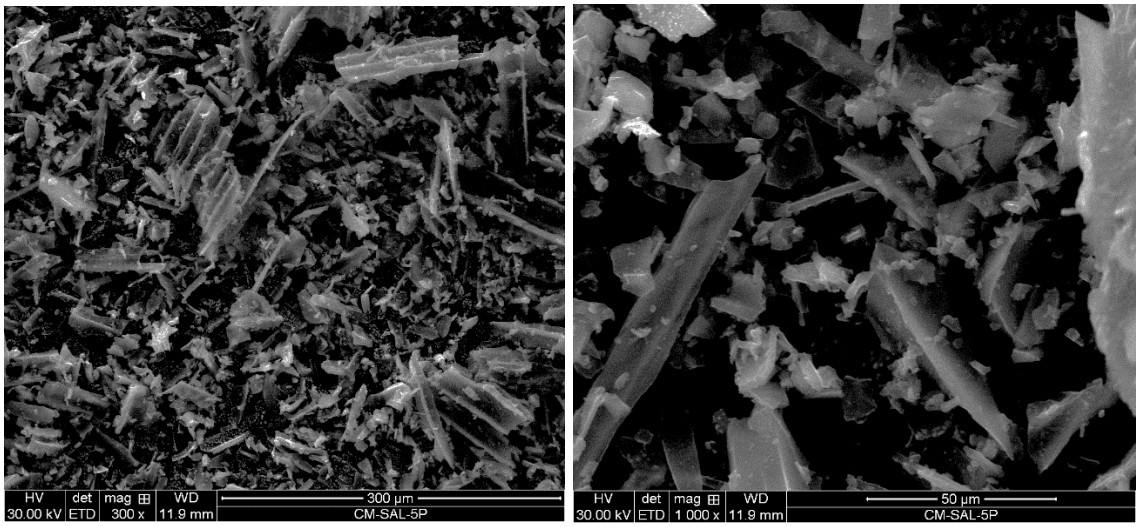


Figura 23. Micrografías de la muestra CM-S-5P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

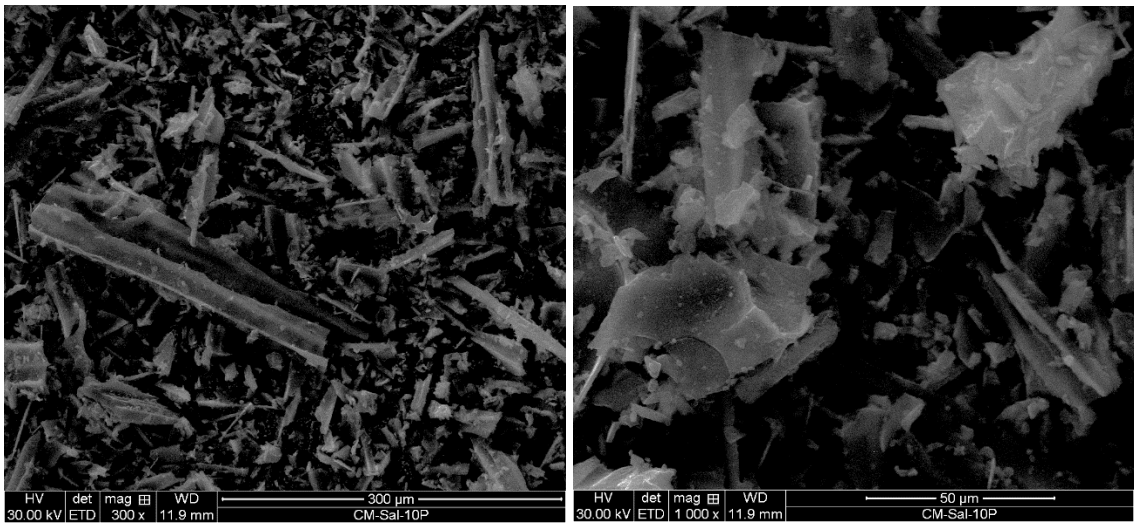


Figura 24. Micrografías de la muestra CM-S-10P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

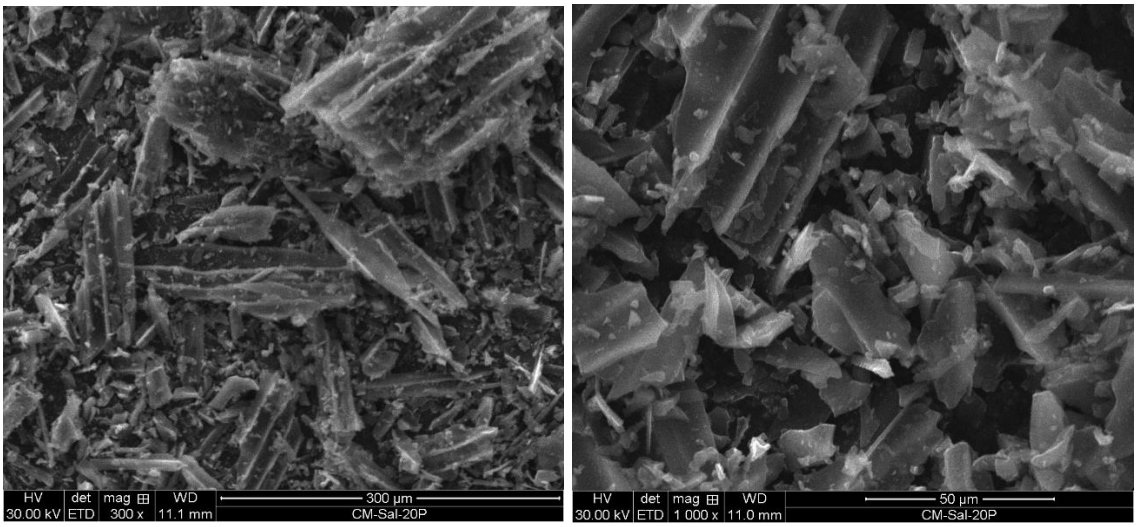


Figura 25. Micrografías de la muestra CM-S-20P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

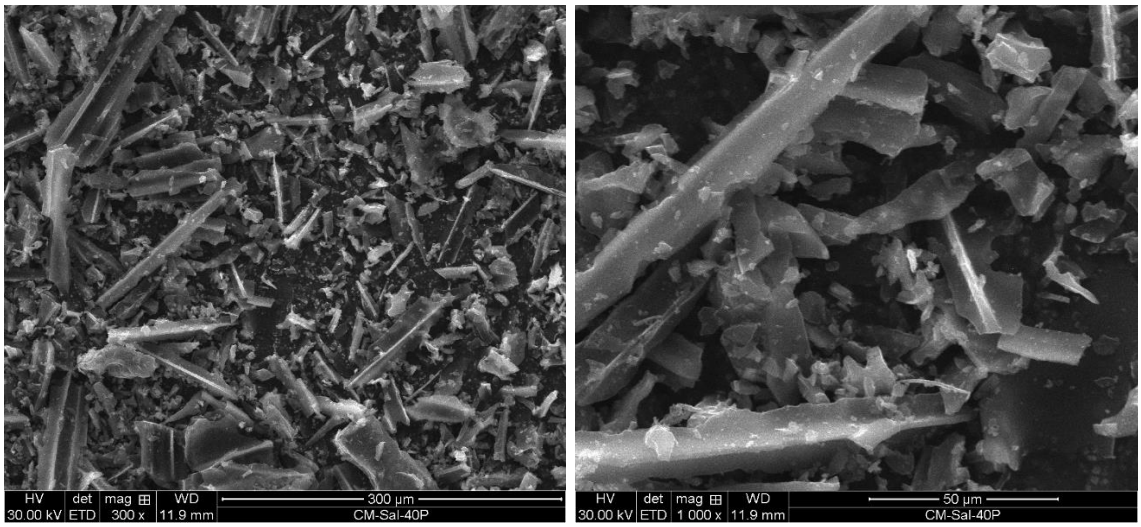


Figura 26. Micrografías de la muestra CM-S-40P. Ampliación 300X (izquierda) y 1000X (derecha).

VI.5. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Mediante el análisis EDX del carbón activado comercial, se obtuvo información de que la muestra CC estaba compuesta en su totalidad por carbono (Tabla 6). Así mismo la ausencia de elementos utilizados en una activación química, como fósforo, potasio o zinc dieron más indicios de que el carbón comercial utilizado fue posiblemente activado por un método físico. En el Anexo 3 – figuras 1 - 13 se presentan los espectros EDX de los todos los carbones activados incluyendo la muestra CC.

En la tabla 6 también se presenta comparativamente los resultados de las muestras que fueron funcionalizadas con solución ácida. En todos los casos se pudo apreciar la aparición del oxígeno además del carbono, que podría indicar la presencia de un mayor contenido de grupos oxigenados en el carbón modificado.

Tabla 6. Elementos presentes en las muestras CC y en las funcionalizadas con ácido.

Muestra	**CC**	**CM-A1-2M**	**CM-A1-5M**	**CM-A2-2M**	**CM-A2-5M**
Elemento	Peso %	Peso %	Peso %	Peso %	Peso %
C	100	89,09	87,78	91,82	87,55
O	-	10,91	12,22	8,18	12,45

La tabla 7 presenta la composición de los carbones que fueron tratados con solución básica. En este caso también se observó la presencia de carbono y oxígeno, lo cual también podría estar asociado a la formación de grupos oxigenados.

Tabla 7. Elementos presentes en los carbones activados funcionalizados con base.

Muestra	**CM-B-2M**	**CM-B-5M**
Elemento	Peso %	Peso %
C	89,02	90,53
O	10,98	9,47

En la tabla 8 se presenta los resultados de la composición química de las muestras que fueron tratadas con peróxido de hidrógeno. En este caso también se observó la presencia de carbono y oxígeno en cantidades similares a las muestras tratadas con base, lo cual también podría estar asociado a la formación de grupos oxigenados.

Tabla 8. Elementos presentes en los carbones funcionalizados con peróxido de hidrógeno.

Muestra	**CM-HO-15P**	**CM-HO-30P**
Elemento	Peso %	Peso %
C	90,48	89,28
O	9,52	10.72

En la tabla 9 se presenta la composición química de los carbones tratados con NaCl a diferentes concentraciones. Como resultado del tratamiento, se pudo observar que el carbón modificado solo contiene carbono.

Tabla 9. Elementos presentes en los carbones funcionalizados con solución salina

Muestra	**CM-S-5P**	**CM-S-10P**	**CM-S-20P**	**CM-S-40P**
Elemento	Peso %	Peso %	Peso %	Peso %
C	100	100	100	100

VI.6. Adsorción – desorción de nitrógeno

El análisis textural de los carbones activados se llevó a cabo mediante la determinación de las isotermas de adsorción de N_2 en condiciones estándar (STP) en un sistema sólido – gas y a la temperatura 77 K.

La tabla 10 presenta los parámetros texturales obtenidos de los carbones tratados con soluciones ácidas, básicas, H_2O_2 y con sales.

El diámetro promedio de poro se reduce aproximadamente en un 20% en relación al valor reportado para el carbón activado sin modificar. En todos los casos, el tratamiento disminuye el área superficial en los carbones modificados (principalmente en la microporosidad). El efecto es menor en el caso de los carbones tratados con sales y es bastante acentuado en el caso de los carbones tratados con agentes oxidantes.

Tabla 10. Parámetros texturales de los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización.

Carbón	Área Superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Área Microporosa ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Área Mesoporosa ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volumen microporoso ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diámetro promedio de poro (Å)
CC	1083	541	542	0,27	69
CM-A1-2M	976	465	511	0,25	52
CM-A1-5M	983	474	509	0,26	52
CM-A2-2M	881	417	464	0,23	52
CM-A2-5M	819	396	423	0,21	52
CM-B-2M	959	470	489	0,25	51
CM-B-5M	994	490	504	0,27	46
CM-HO-15P	884	422	462	0,23	56
CM-HO-30P	768	372	396	0,2	55
CM-S-5P	1038	515	523	0,26	51
CM-S-10P	1065	531	534	0,27	52
CM-S-20P	1141	514	627	0,26	52
CM-S-40P	1054	519	535	0,26	52

La figura 27 muestra la isoterma de adsorción de N_2 del carbón sin modificar, la cual es del tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [21], correspondiente a materiales micro y mesoporosos. El pequeño bucle de histéresis que se forma es del tipo H1 (correspondiente a poros estrechos o cilíndricos).

La parte inicial de las isotermas corresponden a la formación de la monocapa (zona microporosa) y la restante a la adsorción en multicapa (zona mesoporosa).

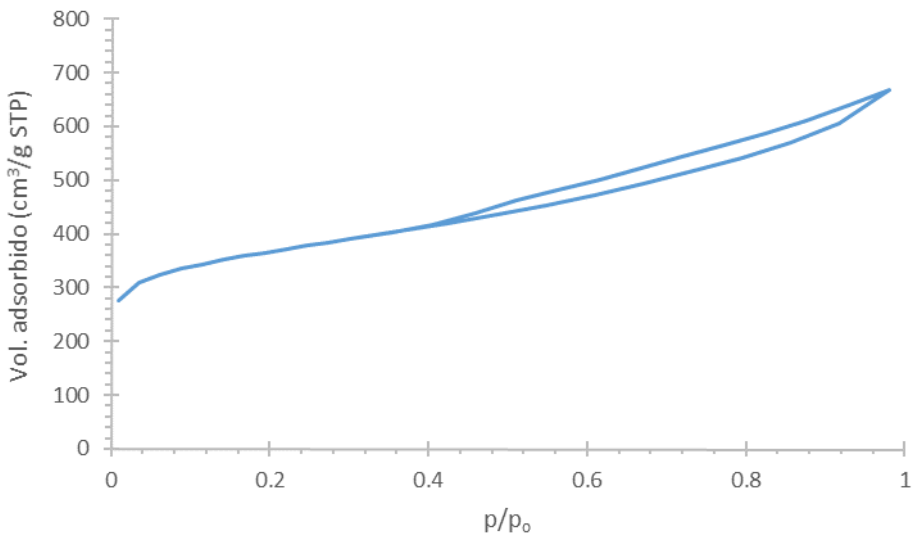


Figura 27. Isoterma de adsorción de N_2 obtenida para el carbón CC.

La figura 28 muestra en forma comparativa las isotermas de adsorción de N_2 de los carbones CC, CM-A1-2M y CM-A1-5M. Como se observa, los carbones funcionalizados presentan una adsorción inicial más baja en relación con el carbón comercial. La tendencia ascendente y el paralelismo que se observa entre las isotermas indica una adsorción en multicapa muy similar. De igual forma, el bucle de histéresis es el mismo por lo que se puede establecer en todos los casos la presencia de poros cilíndricos.

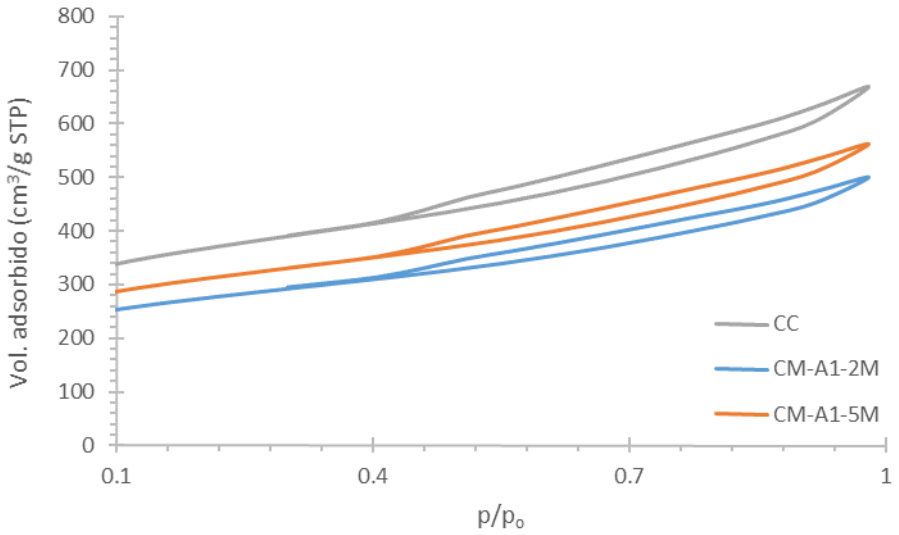


Figura 28. Comparación entre las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas de las muestras CC, CM-A1-2M Y CM-A1-5M.

La figura 29 presenta en forma comparativa las isotermas de los carbones tratados con HNO_3. El comportamiento es similar a los carbones funcionalizados con HCl; la adsorción inicial de la muestra CM-A2-5M es mayor que su homóloga CM-A2-2M. Adicionalmente la trayectoria paralela de ambas isotermas que se observa a presiones relativas altas indicarían que la mesoporosidad no es afectada en forma apreciable.

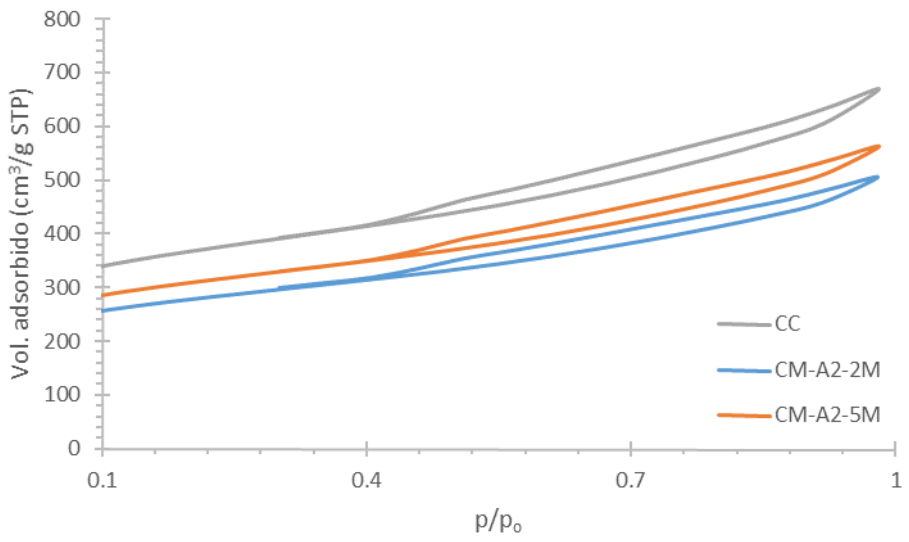


Figura 29. Comparación entre las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas de las muestras CC, CM-A2-2M y CM-A2-5M.

En la figura 30 se presenta en forma comparativa las isotermas de los carbones funcionalizados con NaOH, las cuales son prácticamente iguales tanto en toda su trayectoria como en el bucle de histéresis, el cual es asociado a la presencia de poros cilíndricos. En general se observa que la adsorción es menor que en la muestra CC.

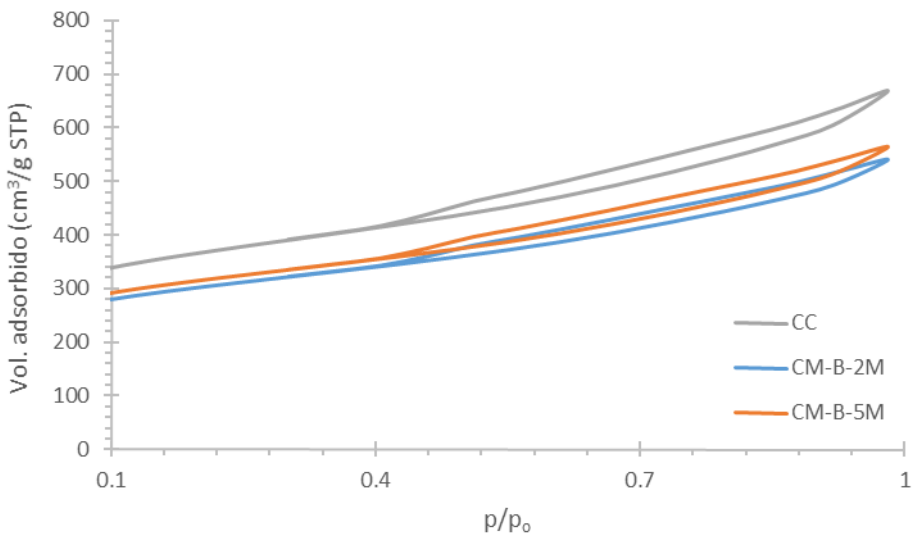


Figura 30. Comparación entre las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas de las muestras CC, CM-B-2M y CM-B-5M.

En la figura 31 se muestra en forma comparativa las isotermas de los carbones funcionalizados con H_2O_2, los cuales tienen un comportamiento similar a los obtenidos

con los carbones funcionalizados con HCl y con HNO_3. Para este tratamiento, la muestra CM-HO-15P presenta mayor adsorción inicial que su homóloga CM-HO-30P.

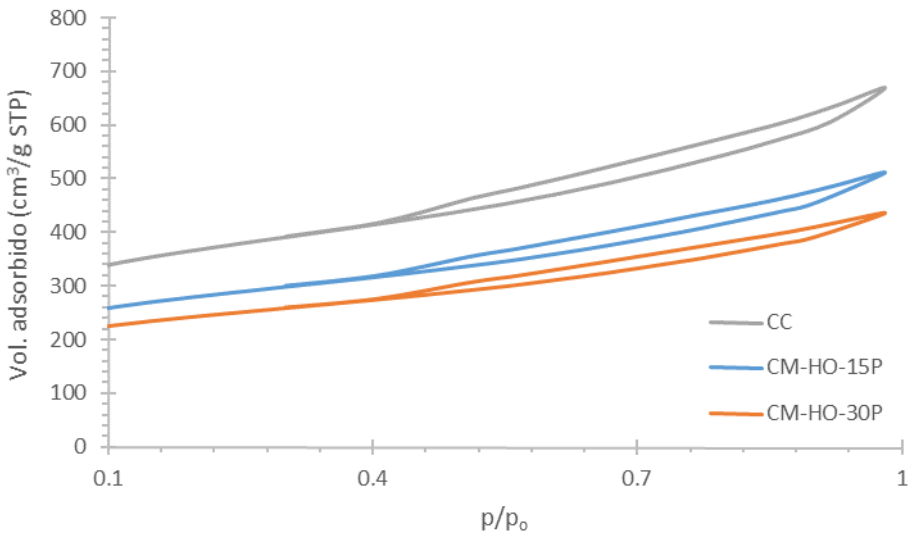


Figura 31. Comparación entre las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas de las muestras CC, CM-HO-15P y CM-HO-30P.

En la figura 32 se presenta todas las isotermas de los carbones funcionalizados con NaOH. Como puede observarse, todas las isotermas son idénticas a la muestra CC.

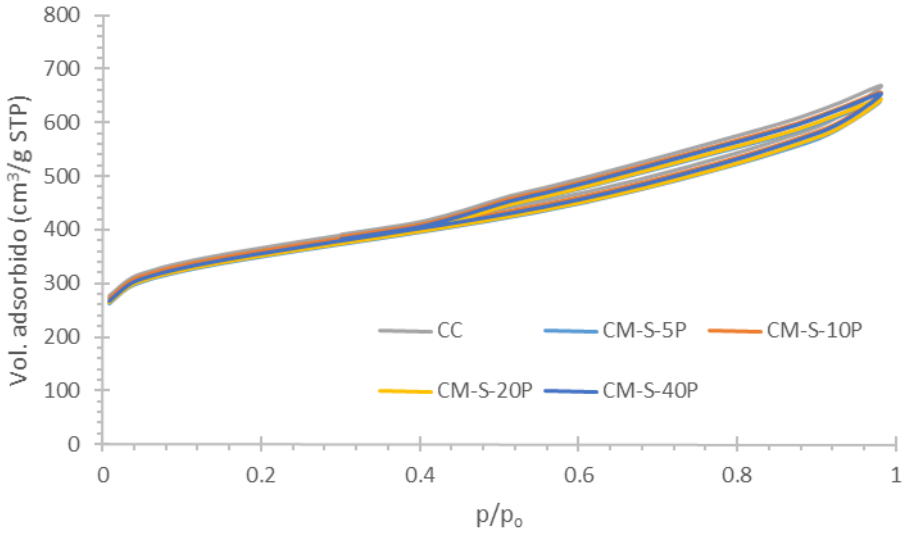


Figura 32. Comparación entre las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas de las muestras CC, CM-S-5P, CM-S-10P, CM-S-20P y CM-S-40P.

VI.7. Cinética de adsorción

Las figuras 33 - 44 presentan las curvas cinéticas experimentales de los carbones en presencia y ausencia de funcionalización para la adsorción de Cd (II) y Cr (III). La capacidad de adsorción en el equilibrio del carbón sin tratar para la adsorción del Cd (II) fue de 8,7 ppm, mientras que para la adsorción del Cr (III) fue de 4,6 ppm. La concentración inicial fue de 10 ppm para todos los ensayos, este valor se seleccionó en base a la concentración de Cd (II) y Cr (III) encontrados en un río [22].

Todas las curvas son cóncavas con una tendencia ascendente a medida que transcurre el tiempo. Para todos los carbones, la adsorción fue rápida hasta los primeros 80 min, luego de lo cual se alcanzó las condiciones de equilibrio, aproximadamente a los 120 minutos. Para el caso particular de los carbones tratados con H_2O_2, la velocidad de adsorción para ambos metales (figuras 36 y 42) fue mayor, en comparación con los otros carbones modificados, alcanzando la condición de equilibrio en 30 minutos.

Cinéticas de adsorción de Cd (II)

En la figura 33, se observa que las cinéticas de los carbones funcionalizados con HCl siguen el mismo comportamiento, con excepción de un punto, lo que parece indicar que la adsorción es independiente de la concentración de ácido empleada. En ambos carbones se observa que la adsorción de cadmio es la misma que la muestra CC en los primeros 40 minutos, a mayor tiempo de contacto la capacidad de adsorción es menor en estos carbones funcionalizados. Este comportamiento podría explicarse considerando el hecho de que el HCl proporciona protones, los cuales compiten con los iones Cd (II) para adsorberse en los centros activos del carbón.

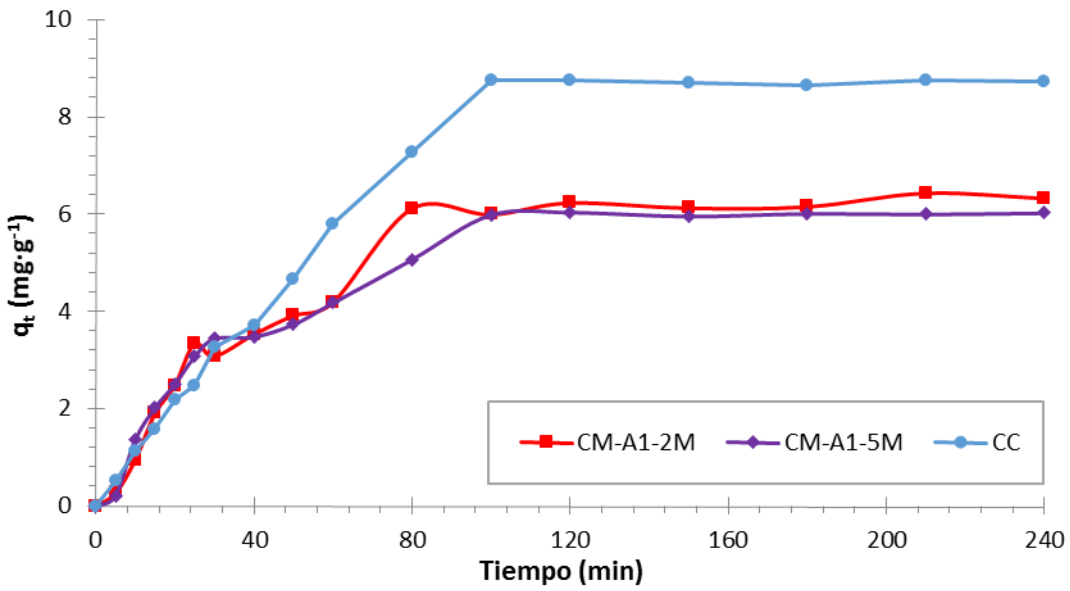


Figura 33. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-A1-2M y CM-A1-5M.

En la figura 34, las cinéticas de ambos carbones funcionalizados con HNO_3 tienen similar tendencia, lo cual significa que la adsorción es independiente de la concentración del ácido. La adsorción de Cd (II) es muy rápida en los primeros 5 minutos del ensayo, lo que indica que la interacción adsorbato – adsorbente es mayor que en la muestra CC. La adsorción se incrementa con el tiempo hasta llegar a la condición de equilibrio en aproximadamente 100 minutos. La capacidad de adsorción es ligeramente mayor que

la muestra CC, esto indicaría que el tratamiento con HNO_3, a pesar de su carácter oxidante, no ha logrado aumentar la capacidad de adsorción de Cd (II) en forma apreciable.

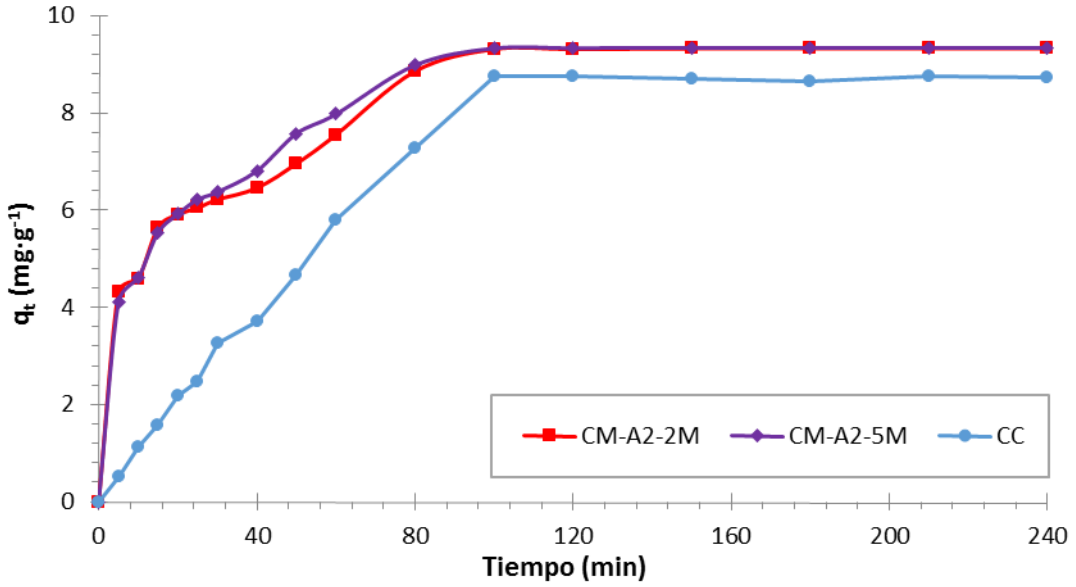


Figura 34. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-A2-2M y CM-A2-5M.

En la figura 35, la cinética de la muestra CM-B-5M es mayor en los primeros 60 minutos, cuando llega al equilibrio. Su homóloga CM-B-2M sigue la misma trayectoria que el carbón CC y alcanza el equilibrio a los 80 minutos. En ambos carbones funcionalizados se observa que la capacidad de adsorción de Cd (II) es menor a la del carbón CC. Este comportamiento se atribuye a que por el tratamiento básico se redujo la cantidad de grupos funcionales oxigenados, donde el Cd (II) podría estar siendo adsorbido.

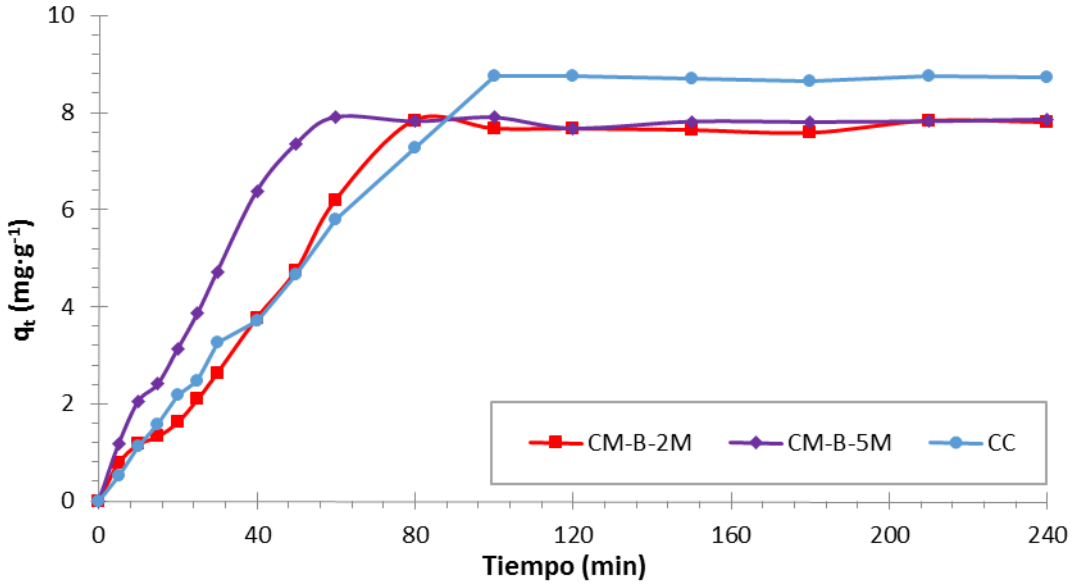


Figura 35. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-B-2M y CM-B-5M.

En la figura 36, los carbones funcionalizados con H_2O_2 muestran una adsorción inicial muy rápida, debido a una interacción adsorbato - adsorbente fuerte. En ambos carbones, la condición de equilibrio se alcanza en aproximadamente 30 minutos. La capacidad de adsorción es ligeramente mayor que la obtenida con la muestra CC e independiente de la concentración de H_2O_2 empleada en la funcionalización.

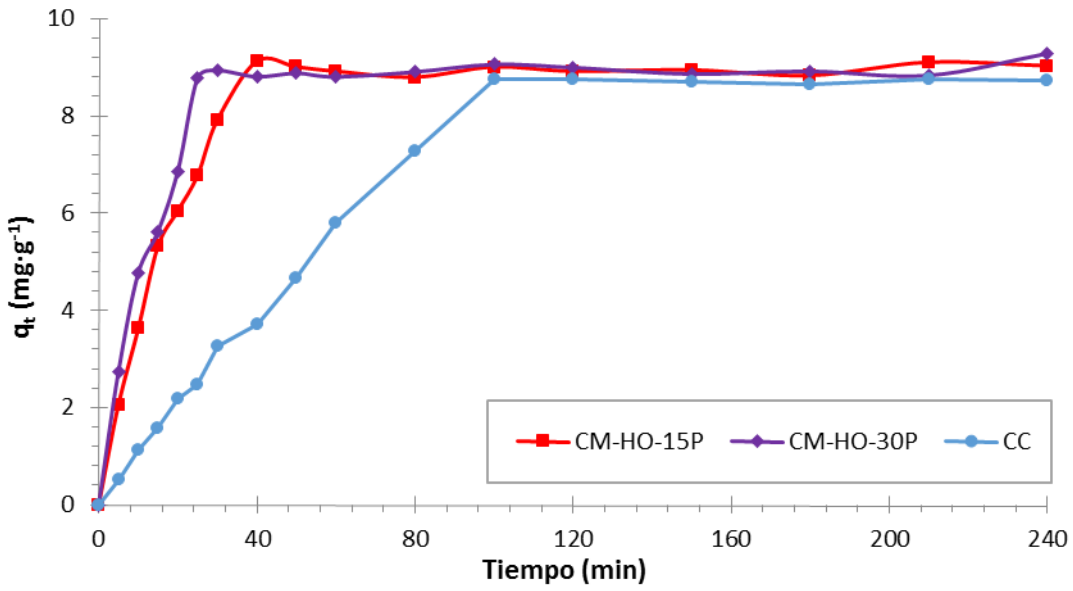


Figura 36. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-HO-15P y CM-HO-30P.

En la figura 37, las curvas cinéticas de los carbones funcionalizados con NaCl son similares. La condición de equilibrio se alcanza a los 100 minutos. La capacidad de adsorción de los carbones funcionalizados es ligeramente menor a la del carbón sin modificar. Entre éstos, la muestra tratada que presenta la mayor capacidad de adsorción de Cd (II) es CM-S-40P. La poca variación en la adsorción de Cd (II) observada en estos carbones era de esperarse considerando que éstos no mostraron mayores cambios en los ensayos de caracterización.

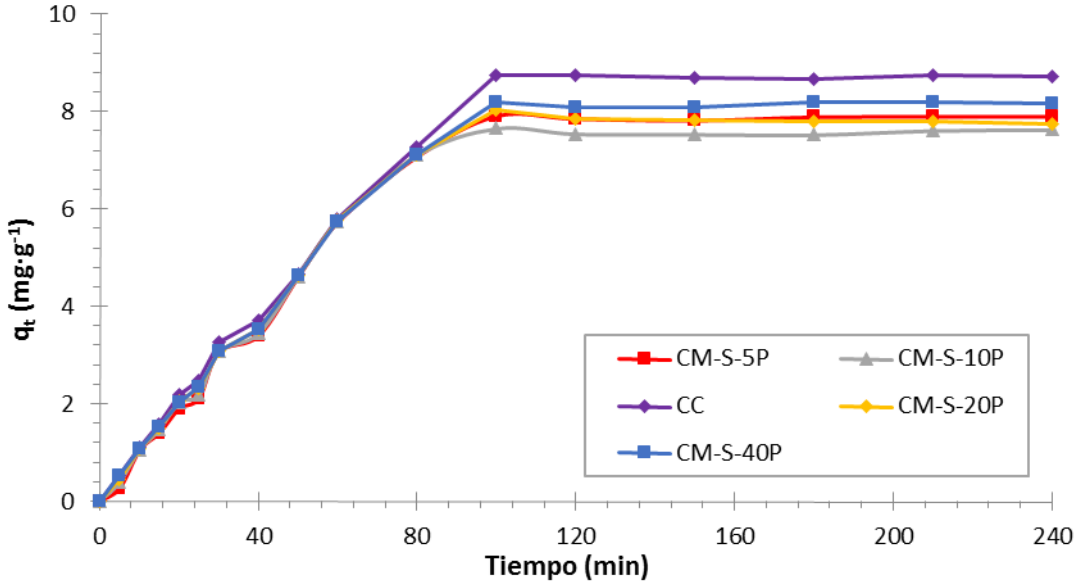


Figura 37. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-S-5P, CM-S-10P, CM-S-20P y CM-S-40P.

En la figura 38 se comparan las curvas cinéticas de adsorción de Cd (II) para las muestras CC y de los mejores carbones modificados. Se aprecia que los mayores cambios se dan en los primeros 80 minutos antes de alcanzar el equilibrio. La interacción adsorbato - adsorbente es mayor en la muestra CM-HO-30P, posiblemente por el mayor carácter oxidante que tiene. En base a la adsorción de Cd (II), los carbones presentaron el siguiente orden: CM-A2-5M > CM-HO-30P > CC.

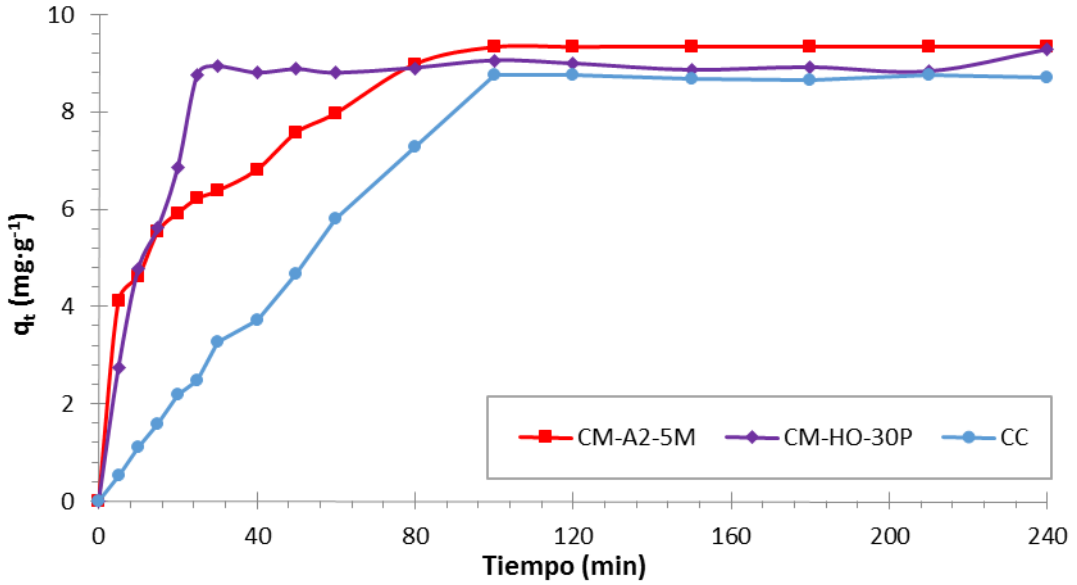


Figura 38. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cd (II) de las muestras CC, CM-A2-5M y CM-HO-30P.

Cinéticas de adsorción de Cr (III)

En la figura 39 se observa que las curvas cinéticas de adsorción de Cr (III) de los carbones funcionalizados con HCl son similares a las obtenidas con CC, independientemente de la concentración del ácido. Esto indica que el proceso de funcionalización con HCl no fue favorable para la adsorción de Cr (III).

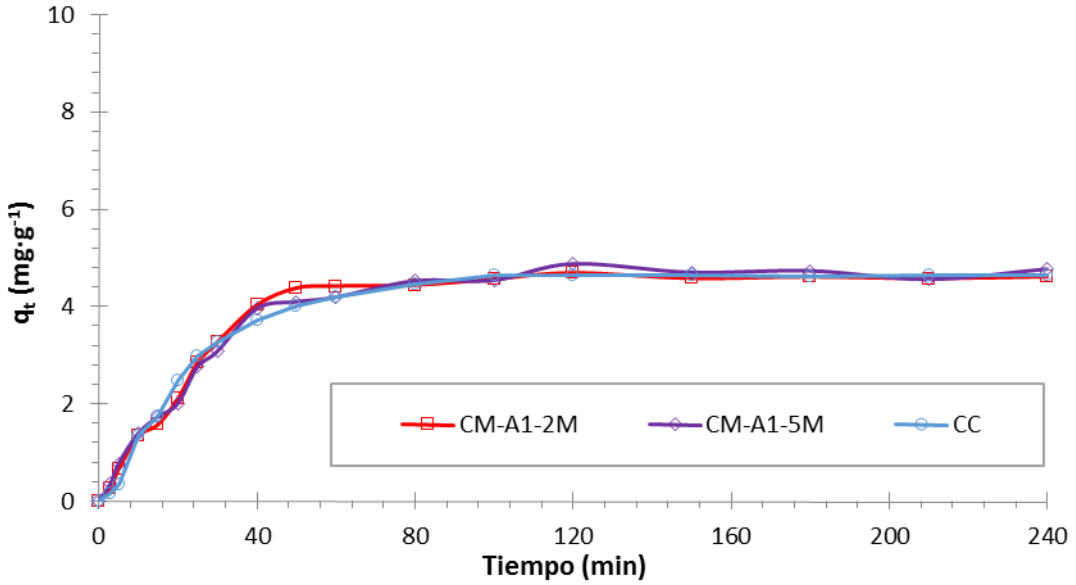


Figura 39. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-A1-2M y CM-A1-5M.

La figura 40 muestra el comportamiento cinético de los carbones funcionalizados con HNO_3, los cuales son similares e independientes de la concentración del ácido empleado. La capacidad de adsorción de Cr (III) es considerablemente mayor comparada con la muestra CC. La condición de equilibrio se alcanza aproximadamente 60 minutos. En este caso, la funcionalización del carbón ha sido favorable para su aplicación práctica futura, considerando que por este tratamiento se logra alcanzar los límites permisibles del Cr (III) en la solución.

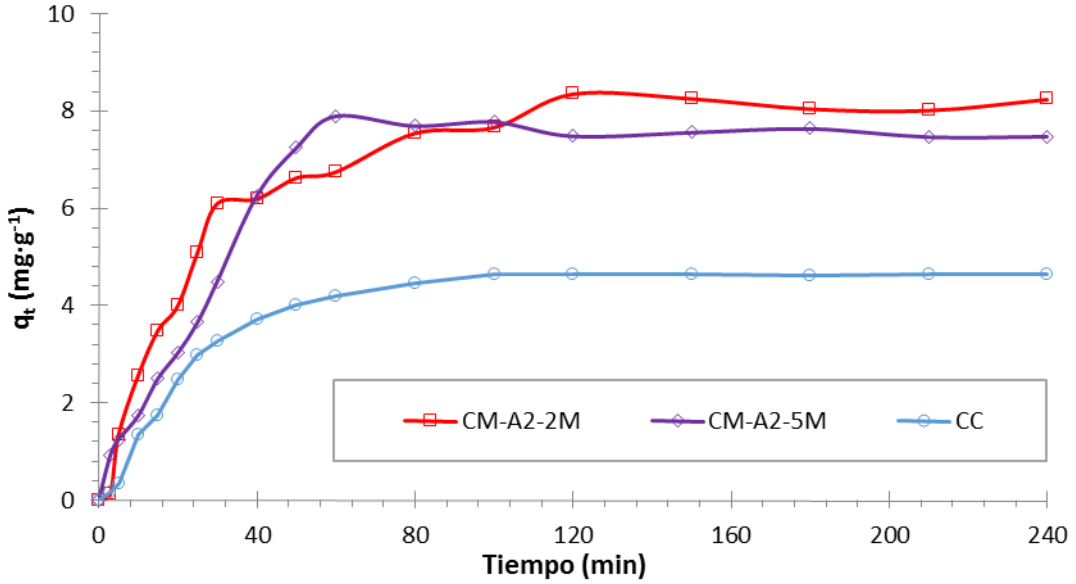


Figura 40. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-A2-2M y CM-A2-5M.

En la figura 41 se observa las curvas cinéticas de los carbones funcionalizados con NaOH. Este tratamiento mejora la capacidad de adsorción de Cr (III). Adicionalmente se aprecia que la velocidad de adsorción inicial es mayor a comparación con la muestra CC. Es posible que la mayor adsorción observada sea debido a que una cantidad apreciable de grupos $–OH^-$ se encuentre adsorbida en la superficie del carbón debido al tratamiento, haciendo que la superficie quede cargada negativamente haciendo posible la adsorción del Cr (III).

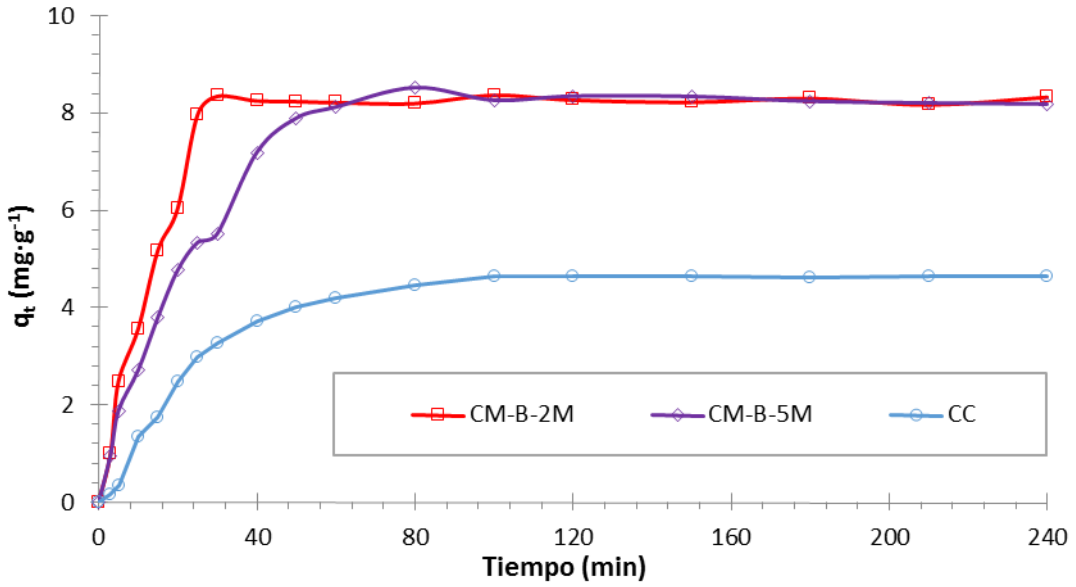


Figura 41. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-B-2M y CM-B-5M.

En la figura 42, se puede apreciar que las cinéticas de adsorción de Cr (III) en los carbones funcionalizados con H_2O_2 siguen una trayectoria similar, siendo la capacidad

de adsorción ligeramente mayor en el carbón CM-HO-30P comparado con su homóloga CM-HO-15P. Ambos carbones funcionalizados muestran una fuerte interacción adsorbato – adsorbente desde el inicio del ensayo hasta los 30 minutos, en que se alcanza las condiciones de equilibrio. La cantidad de Cr (III) adsorbido es considerablemente mayor (aproximadamente el doble) en comparación con el carbón sin funcionalizar.

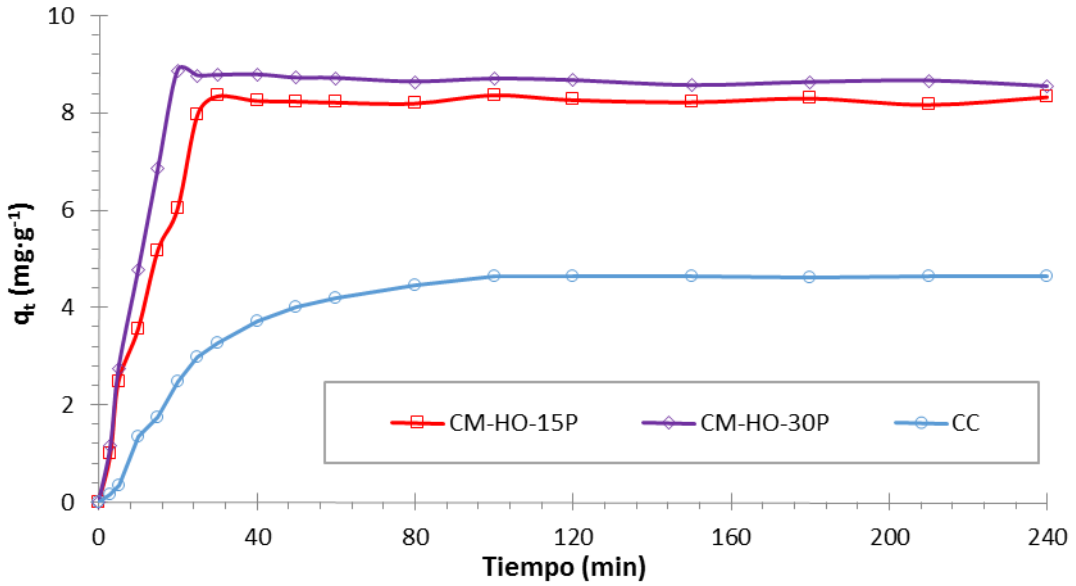


Figura 42. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-HO-15P y CM-HO-30P.

En la figura 43 se muestra las curvas cinéticas de los carbones funcionalizados con NaCl. Se aprecia que las curvas obtenidas son similares a la muestra CC, por lo que se puede concluir que el tratamiento con NaCl no fue favorable para la adsorción de Cr (III).

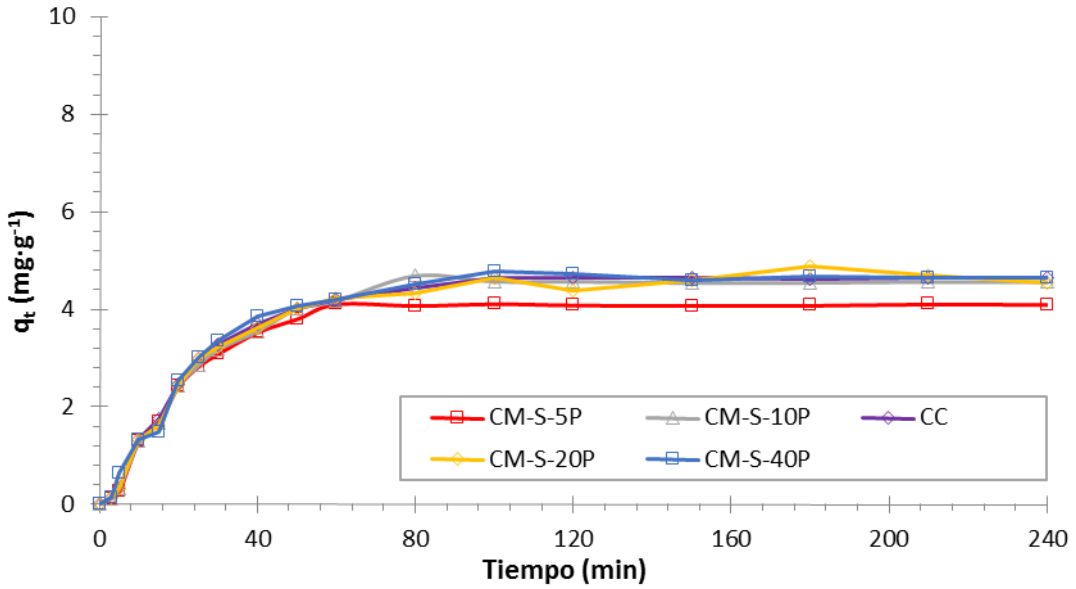


Figura 43. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-S-5P, CM-S-10P, CM-S-20P y CM-S-40P.

En la figura 44 se comparan las cinéticas de adsorción de la muestra CC y de los mejores carbones funcionalizados para la adsorción de Cr (III). El carbón CM-HO-30P presenta la mayor interacción adsorbato – adsorbente y un tiempo menor para alcanzar las condiciones de equilibrio. Considerando la capacidad de adsorción de Cr (III), los carbones presentan el siguiente orden: CM-HO-30P > CM-B-5M > CM-A2-5M > CC.

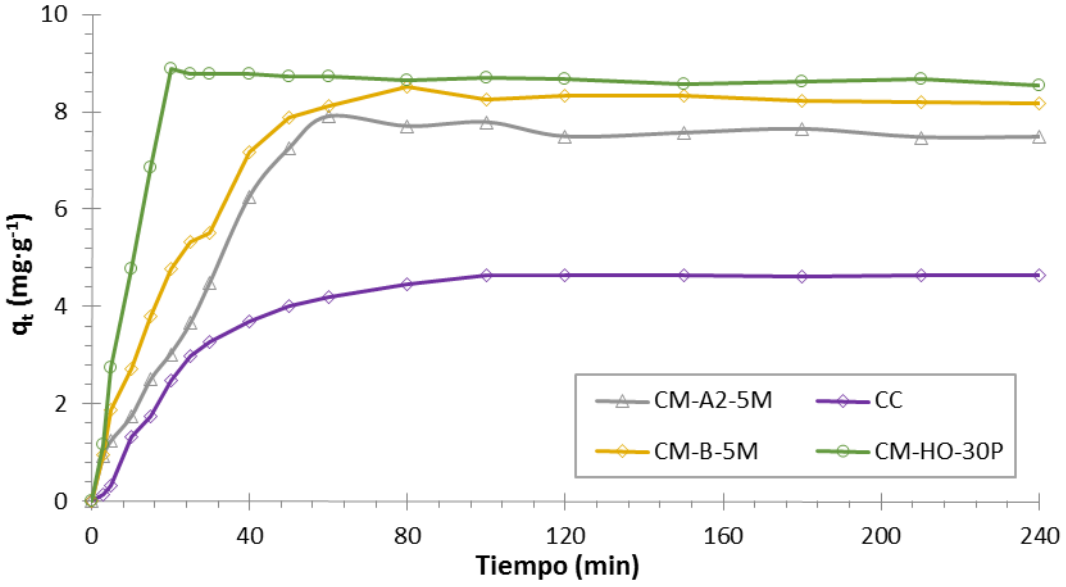


Figura 44. Curvas comparativas de las cinéticas de adsorción de Cr (III) de las muestras CC, CM-A2-5M, CM-B-5M y CM-HO-30P.

En la tabla 11 se muestra los valores de la capacidad de adsorción de todos los carbones empleados en este trabajo, siendo los mejores los carbones funcionalizados con H_2O_2, seguido de los carbones funcionalizados con HNO_3; en ambos casos el carácter oxidante que presentan los reactivos empleados en la funcionalización juega un papel importante en la retención de los iones metálicos en la superficie del carbón activado. En el caso particular del Cr (III), se observa que el tratamiento con base conduce a una mejora en la adsorción, comparable con la del HNO_3.

Tabla 11. Capacidad de adsorción en el equilibro para los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización, con una concentración inicial de 10 ppm de Cd (II) y de Cr (III) en ensayos realizados a pH 5.

Carbón activado	**Capacidad de adsorción en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$)**	
	Cd (II)	Cr (III)
CC	8,7	4,6
CM – A1 – 2M	6,3	4,5
CM – A1 – 5M	6,0	4,7
CM – A2 – 2M	**9,3**	7,3
CM – A2 – 5M	**9,4**	**7,3**
CM – B – 2M	7,6	8,2
CM – B – 5M	7,8	**8,3**
CM – OH – 15P	**9,1**	**8,2**
CM – OH – 30P	**9,2**	**8,6**
CM – S – 5P	7,9	4,1
CM – S – 10P	7,6	4,5
CM – S – 20P	7,8	4,6
CM – S – 40P	8,1	4,6

Como se puede observar en la tabla 11 y en la figura 34, hay una tendencia marcada en todos los carbones (CC y modificados), con la única excepción de los tratados NaOH, a adsorber en mayor capacidad el ion Cd (II) que el ion Cr (III). Cabe destacar que existe una leve mejora en la capacidad de adsorción de adsorción de Cd (II) al utilizar los carbones tratados con HNO_3 y con H_2O_2. Además, en aquellos tratados con H_2O_2, se observa un incremento de la velocidad de adsorción en los primeros 20 minutos aproximadamente con respecto al carbón CC debido a la fuerte interacción inicial adsorbato – adsorbente (figura 36). Con el resto de los carbones modificados se observó más bien una disminución en la capacidad de adsorción de Cd (II).

Por otro lado, al realizar el ensayo de adsorción de Cr (III), se observó que la capacidad de adsorción aumentó considerablemente y la velocidad de adsorción fue más rápida con los carbones oxidados con HNO_3 y con H_2O_2 (figuras 40 y 42).

Una posible explicación de la diferencia en la capacidad de adsorción de Cd (II) y Cr (III) utilizando los carbones modificados con agentes oxidantes (HNO_3 y H_2O_2.) estaría asociada con ciertas diferencias en el mecanismo del proceso de adsorción. El Cd (II) es un ion muy estable, que no se hidroliza a pH ácido. Además, según la teoría ácido-base duro-blando (HSAB) [23] el cadmio se encuentra en la frontera de ácido blando y duro, por lo cual posee una naturaleza anfótera. Por esta razón, su adsorción sería mayor que la del cromo, ya que es capaz de interaccionar tanto con bases duras como blandas. En el caso de los carbones, los grupos superficiales oxigenados están

considerados como bases duras, mientras que la zona grafítica como base blanda. Por tanto, es posible que el Cd (II) se adsorba en ambas zonas y no sea tan fuertemente afectado por una mayor o menor cantidad de los grupos funcionales oxigenados. En general, proceso de adsorción también se ve limitado por la cantidad de centros activos disponibles en los carbones con presencia o ausencia de funcionalización.

Por otro lado, el $Cr[(H_2O)_6]^{+3}$ es un ion muy sensible al pH del medio, que, a diferencia del ion $Cd[(H_2O)_6]^{+2}$, hidroliza casi en su totalidad incluso a pH 5. Además, según la teoría HSBA el cromo está clasificado como ácido duro, y será atraído más fácilmente por una base dura, que en el caso de los carbones serían los grupos superficiales oxigenados. Cuando el carbón activado es funcionalizado con una solución oxidante (HNO_3 y H_2O_2), se produce una mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados (tabla 4) los cuales por ser duros atraen más fácilmente el acuaion duro $Cr[(H_2O)_6]^{+3}$ lo que hace que se incremente la capacidad de adsorción del Cr (III) en la superficie del carbón funcionalizado.

La superficie del carbón activado modificado con HNO_3 presentó una mayor cantidad de grupos superficiales oxigenados (carboxílicos y fenólicos), que en el caso de los carbones tratados con H_2O_2 (más cantidad de grupos lactónicos) de acuerdo a los resultados de la tabla 4. Los grupos carboxílicos, –COOH, ionizan sustancialmente en solución acuosa a pH 5, produciendo iones H^+; como resultado de esta ionización, la superficie del carbón adquiere una carga negativa y atraería por una combinación de efecto electrostático y de compleación a la especie iónica de cromo predominante a dicho pH, $[Cr[(H_2O)_5OH]^{+2}]$, incrementándose así la capacidad de adsorción de dicho metal.

En el caso de los carbones tratados con NaOH también se observa un incremento considerable en la capacidad de adsorción de Cr (III) a pH 5; esto se podría atribuir a que este tratamiento origina una cantidad apreciable de grupos $–OH^-$ adsorbidos en la superficie del carbón. Estos grupos conducen a que la superficie del carbón se cargue negativamente, y, por su naturaleza dura, causarían a su vez un aumento en la capacidad de adsorción del ion duro $Cr[(H_2O)_5OH]^{+2}$, mientras que este aumento no se observa para el ion anfótero Cd (II).

Otro aspecto notorio es que la adsorción para CM-A2-M2 es mayor que la del CM-A2-5M, esto puede tener relación que, respecto a las áreas micro y mesoporosas, el carbón CM-A2-5M posee una menor área superficial, y al verse disminuida, adsorbe en menor proporción que el primero.

VI.8. Modelamiento de las cinéticas de adsorción

Los resultados experimentales se correlacionaron con los siguientes tres modelos cinéticos: de pseudo primer orden, de pseudo segundo orden y el modelo de Elovich. En las tablas 12 y 13 se presenta los coeficientes de la correlación (R^2) y los parámetros cinéticos de cada modelo para la adsorción de Cd (II) y Cr (III) respectivamente. Además, se utilizó el test de Chi cuadrado no lineal (χ^2) como herramienta estadística para evaluar la precisión de los modelos cinéticos de adsorción (ecuación 7), donde los valores de χ^2 de menor magnitud indican una buena aproximación entre el modelo y los resultados experimentales.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{em})}{q_{em}} \qquad \text{Ecuación 7}$$

Donde, χ^2 es el chi cuadrado, q_e ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad de adsorción experimental y q_{em} ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad de adsorción según el modelo.

Modelamientos para la adsorción de Cd (II)

Las figuras 45 - 47 muestran las cinéticas de adsorción obtenidas para el cadmio con los carbones CC, CM-A2-5M y CM-HO-30P.

Para la adsorción de Cd (II) con el carbón sin modificación (figura 45), se observó que los modelos que mejor ajustaban a los resultados experimentales fueron los de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich, con valores de R^2 = 0,97; 0,91 y 0,92; respectivamente. Se descartó el modelo de pseudo segundo orden por mostrar el menor valor de R^2 (0,91).

A pesar que el modelo cinético de Elovich tuvo un valor de correlación lineal aceptable (R^2 = 0,92), no logró predecir correctamente los valores experimentales de q_t tal como se observa en la figura 45.

El modelo de pseudo primer orden ajusta de mejor manera los valores experimentales al presentar también un valor de chi cuadrado bajo (χ^2 = 0,86). De acuerdo a este modelo, cada adsorbato se retendría en un solo sitio de adsorción, predominando la fisisorción.

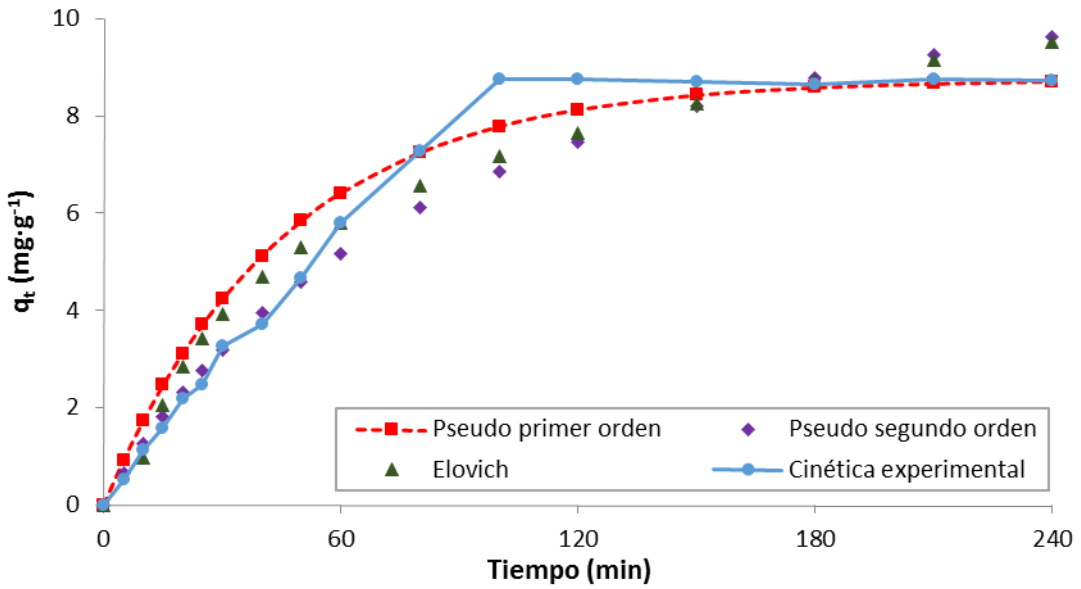


Figura 45. Cinética experimental de la adsorción de Cd (II) utilizando el carbón CC, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

En la figura 46, para la adsorción de Cd (II) utilizando la muestra CM-A2-5M, se obtuvo un coeficiente de correlación alto (R^2 = 0,99) y un valor de chi cuadrado bajo (χ^2 = 0,86) para el modelo de pseudo segundo orden, lo cual indica un buen ajuste del modelo con los valores experimentales. En este caso, el proceso de adsorción depende de la disponibilidad de sitios de adsorción preferiblemente quimisorbibles.

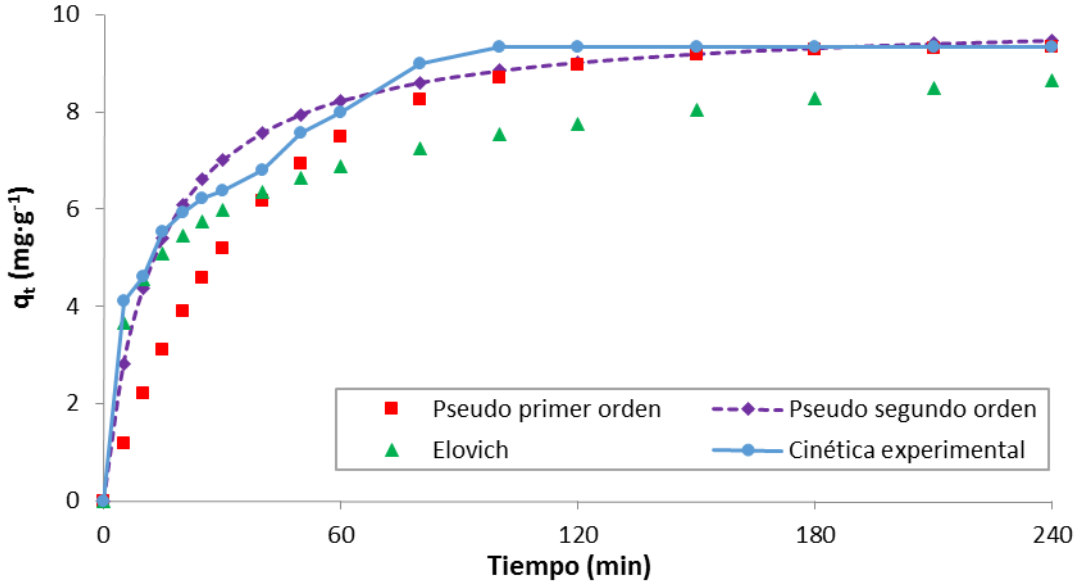


Figura 46. Cinética experimental de la adsorción de Cd (II) utilizando el carbón CM-A2-5M, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

La figura 47 muestra la adsorción de Cd (II) con la muestra CM-HO-30P. El modelo de pseudo segundo orden muestra el mejor ajuste con un coeficiente de correlación lineal R^2 = 0,99 y un valor χ^2 = 0,9.

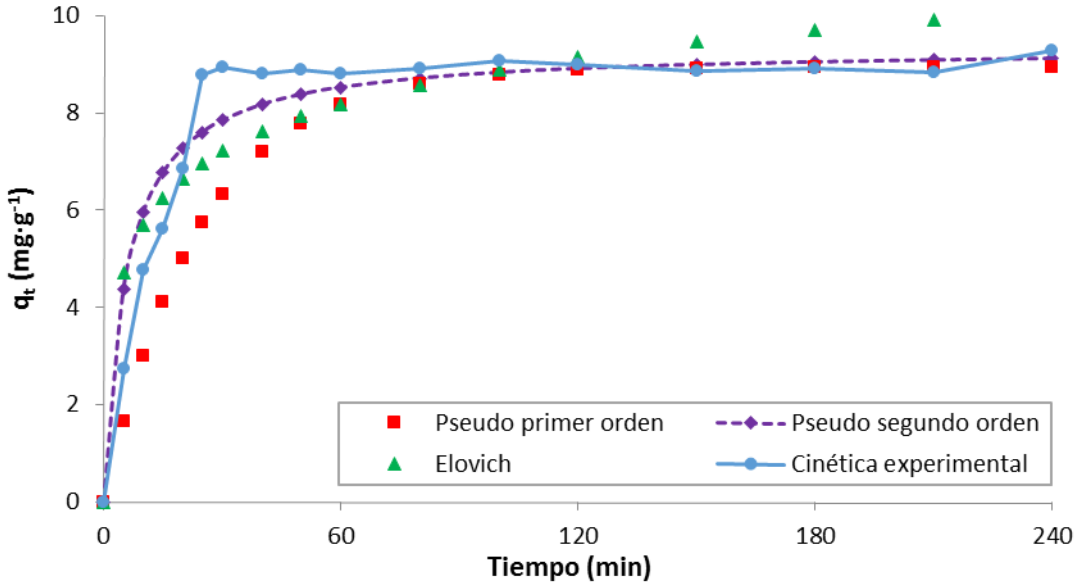


Figura 47. Cinética experimental de la adsorción de Cd (II) utilizando el carbón CM-HO-30P, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

En la tabla 12 se presenta las constantes y coeficientes de correlación de los resultados experimentales con los diferentes modelos cinéticos para la adsorción de Cd (II) utilizando todos los carbones activados con presencia y ausencia de funcionalización.

Tabla 12. Constantes y coeficientes de correlación de los resultados experimentales con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich en la adsorción de Cd (II) con diferentes carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización.

Pseudo primer orden				
Adsorbente	q_e cal ($mg \cdot g^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	R^2	X^2
CC	10,11	2,20E-02	0,970	2,286
CM-A1-2M	6,11	1,83E-02	0,931	1,246
CM-A1-5M	5,53	1,96E-02	0,931	1,336
CM-A2-2M	6,14	2,13E-02	0,848	25,272
CM-A2-5M	6,61	2,70E-02	0,929	13,949
CM-B-2M	11,43	3,44E-02	0,903	6,688
CM-B-5M	14,40	6,37E-02	0,929	4,800
CM-HO-15P	6,67	4,71E-02	0,830	0,685
CM-HO-30P	2,99	4,10E-02	0,432	5,554
CM-S-5P	9,33	2,41E-02	0,937	2,666
CM-S-10P	9,01	2,56E-02	0,888	2,510
CM-S-20P	9,30	2,36E-02	0,947	2,220
CM-S-40P	9,48	2,30E-02	0,959	2,245
Pseudo segundo orden				
Adsorbente	q_e cal ($mg \cdot g^{-1}$)	k_2 (min^{-1})	R^2	X^2
CC	13,53	7,59E-04	0,919	1,290
CM-A1-2M	8,65	1,78E-03	0,874	1,403
CM-A5-2M	8,14	2,00E-03	0,819	1,361
CM-A2-2M	10,01	7,05E-03	0,996	1,581
CM-A2-5M	9,97	7,86E-03	0,998	0,858
CM-B-2M	11,41	1,06E-03	0,896	2,310
CM-B-5M	9,03	4,30E-03	0,981	1,690
CM-HO-15P	9,48	1,17E-02	0,996	0,973
CM-HO-30P	9,33	1,89E-02	0,997	0,899
CM-S-5P	13,38	6,26E-04	0,755	1,998
CM-S-10P	11,48	9,86E-04	0,898	1,563
CM-S-20P	11,62	1,01E-03	0,914	1,509
CM-S-40P	12,41	8,81E-04	0,926	1,304

Elovich						
Adsorbente	(1/b)Ln(ab) ($mg \cdot g^{-1}$)	1/b ($mg \cdot g^{-1}$)	a ($mg \cdot g^{-1}$)	b ($g \cdot mg^{-1}$)	R^2	X^2
CC	1,38	2,687	3,118	-0,192	0,927	0,585
CM-A1-2M	1,14	1,768	1,437	-0,365	0,954	0,920
CM-A1-5M	1,15	1,625	1,138	-0,434	0,967	0,381
CM-A2-2M	1,06	1,288	3,563	0,641	0,940	2,023
CM-A2-5M	1,05	1,290	3,577	0,631	0,954	2,205
CM-B-2M	1,28	2,384	2,603	-0,225	0,895	0,624
CM-B-5M	1,96	2,030	0,802	-0,475	0,866	2,200
CM-HO-15P	-3,20	1,703	5,932	1,103	0,781	2,539
CM-HO-30P	-0,78	1,390	4,351	0,402	0,690	2,591
CM-S-5P	1,27	2,467	2,874	-0,208	0,931	0,213
CM-S-10P	1,25	2,335	2,558	-0,229	0,928	0,088
CM-S-20P	1,28	2,399	2,638	-0,222	0,925	0,263
CM-S-40P	1,31	2,509	2,848	-0,208	0,931	0,577

Cinéticas de adsorción para Cr (III)

Las figuras 48 - 50 muestran las cinéticas de adsorción obtenidas para el Cr (III) utilizando los carbones CC, CM-A2-5M y CM-HO-30P.

En la figura 48, para la adsorción de Cr (III) con el carbón sin modificación, se observó que los mejores modelos fueron: el de pseudo primer orden (R^2 = 0,99 y χ^2 = 0,41) y el de Elovich (R^2 = 0,94 y χ^2 = 0,97). Considerando estos resultados, y la comparación gráfica mostrada en la figura 48, se establece que el mejor modelo es el de pseudo primer orden. Teniendo en cuenta este modelo, cada adsorbato se retendría en un solo sitio de adsorción, predominando la fisisorción.

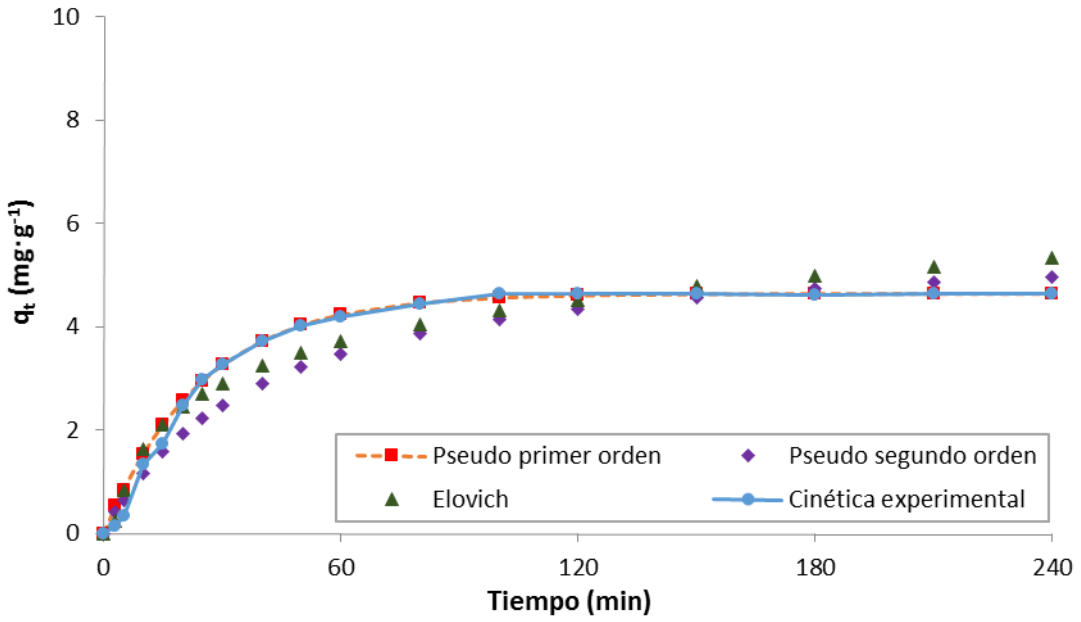


Figura 48. Cinética experimental de la adsorción de Cr (III) utilizando el carbón CC, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

En la figura 49, la adsorción de Cr (III) con la muestra CM-A2-5M presentó un coeficiente de correlación alto (R^2 = 0,98) y un valor bajo de chi cuadrado (χ^2 = 2,10) para el modelo de pseudo segundo orden, lo cual indica que este modelo correlaciona mejor los valores experimentales.

A diferencia, con los modelos de pseudo primer orden y de Elovich tuvieron valores de correlación lineal R^2 = 0,94 y 0,87 respectivamente, los cuales son inferiores al valor obtenido para el modelo de pseudo segundo orden. Estos modelos fueron descartados también porque sus valores de chi cuadrado (χ^2 = 3,55 y 3,42; respectivamente), fueron más altos.

Para este caso, el modelo de pseudo segundo orden indica que la adsorción depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción, preferentemente quimisorbidos.

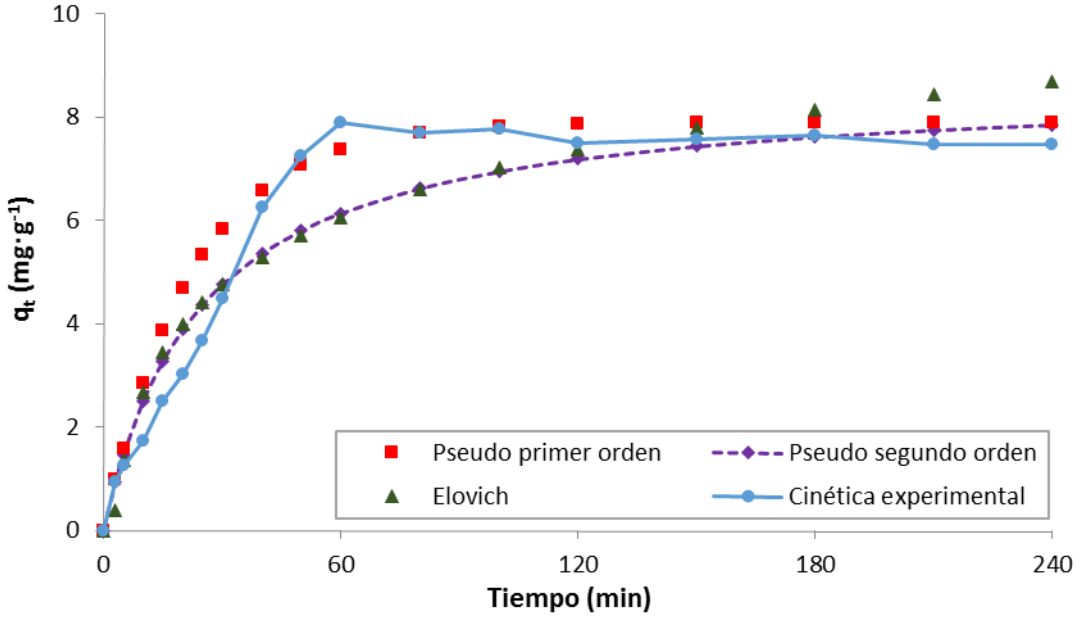


Figura 49. Cinética experimental de la adsorción de Cr (III) utilizando el carbón CM-A2-5M, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

En la figura 50 se presenta la cinética de adsorción de Cr (III) con la muestra tratada CM-HO-30P. Al correlacionar los valores experimentales con los modelos cinéticos, se obtuvo un R^2 = 0,99 y un χ^2 = 1,97 con el modelo de pseudo segundo orden, lo que indica que este modelo presenta el mejor ajuste.

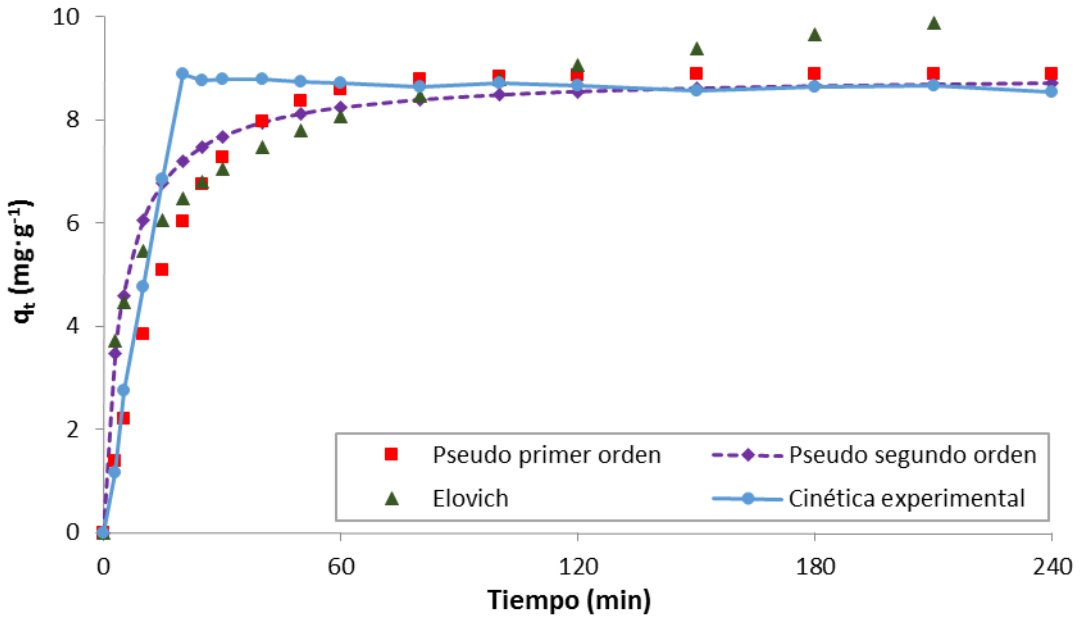


Figura 50. Cinética experimental de la adsorción de Cr (III) utilizando el carbón CM-HO-30P, comparada con los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich.

En la tabla 13, se presenta las constantes y coeficientes de correlación de los resultados experimentales con los diferentes modelos cinéticos para la adsorción de Cr (III) usando el carbón CC y todos los carbones activados modificados.

Tabla 13. Constantes y coeficientes de correlación de los resultados experimentales con los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich en la adsorción de Cr (III) con diferentes carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización.

Pseudo primer orden				
Adsorbente	qe cal ($mg \cdot g^{-1}$)	k1 (min^{-1})	R^2	X^2
CC	4,91	4,03E-02	0,997	0,415
CM-A1-2M	4,91	4,42E-02	0,940	0,586
CM-A1-5M	4,93	3,43E-02	0,981	0,171
CM-A2-2M	8,95	4,58E-02	0,917	1,226
CM-A2-5M	9,71	4,48E-02	0,946	2,553
CM-B-2M	7,65	2,91E-02	0,963	0,792
CM-B-5M	7,67	3,73E-02	0,830	0,380
CM-HO-15P	6,04	6,39E-02	0,795	0,574
CM-HO-30P	3,55	5,69E-02	0,573	3,372
CM-S-5P	6,23	7,57E-02	0,790	2,078
CM-S-10P	4,00	2,89E-02	0,776	0,738
CM-S-20P	4,72	3,76E-02	0,982	0,400
CM-S-40P	4,85	3,71E-02	0,989	0,244
Pseudo segundo orden				
Adsorbente	q_e cal ($mg \cdot g^{-1}$)	k_2 (min^{-1})	R^2	X^2
CC	5,78	4,32E-03	0,896	1,643
CM-A1-2M	5,34	7,12E-03	0,974	0,889
CM-A2-5M	5,39	7,48E-03	0,987	0,488
CM-A2-2M	8,36	5,46E-03	0,984	1,451
CM-A2-5M	8,66	4,69E-03	0,978	2,099
CM-B-2M	10,61	1,91E-03	0,712	4,228
CM-B-5M	9,01	7,16E-03	0,992	0,922
CM-HO-15P	8,70	1,43E-02	0,994	1,497
CM-HO-30P	8,88	2,39E-02	0,995	1,967
CM-S-5P	5,10	5,11E-03	0,865	2,359
CM-S-10P	5,82	3,91E-03	0,853	2,006
CM-S-20P	5,88	3,94E-03	0,878	1,806
CM-S-40P	5,63	5,24E-03	0,918	1,175

Elovich						
Adsorbente	(1/b)Ln(ab) ($mg \cdot g^{-1}$)	1/b ($mg \cdot g^{-1}$)	a ($mg \cdot g^{-1}$)	b ($g \cdot mg^{-1}$)	R^2	X^2
CC	1,30	1,160	-0,338	-0,965	0,935	0,973
CM-A1-2M	1,40	1,138	-0,271	-1,081	0,903	1,171
CM-A1-5M	1,40	1,141	-0,272	-1,077	0,931	0,781
CM-A2-2M	2,45	1,799	-0,338	-0,758	0,889	2,019
CM-A2-5M	2,12	1,891	-0,548	-0,594	0,869	3,422
CM-B-2M	2,50	1,947	-0,421	-0,659	0,954	1,150
CM-B-5M	4,57	1,867	-0,066	-1,310	0,902	1,618
CM-HO-15P	-2,83	1,597	5,306	1,111	0,765	3,900
CM-HO-30P	-0,99	1,449	4,201	0,471	0,642	5,480
CM-S-5P	1,36	1,012	-0,194	-1,334	0,895	1,426
CM-S-10P	1,25	1,155	-0,359	-0,940	0,927	1,028
CM-S-20P	1,26	1,165	-0,368	-0,925	0,927	0,944
CM-S-40P	1,38	1,153	-0,292	-1,036	0,922	1,029

En la tabla 14 se observa que en la mayoría de los carbones modificados, el modelo que mejor ajusta los resultados experimentales es el de pseudo segundo orden, el cual indica que la adsorción depende de la disponibilidad de sitios activos de adsorción, preferentemente quimisorbidos. Cabe destacar que los carbones que presentan este modelo son los tratados con agentes oxidantes (HNO_3 y H_2O_2) y con NaOH. Los modelos de pseudo primer orden y de Elovich mostraron un mejor ajuste para el carbón CC y los tratados con HCl y con NaCl, estos últimos no mostraron mejora alguna en su capacidad de adsorción de Cd (II) y Cr (III).

Tabla 14. Modelos cinéticos que presentan el mejor ajuste con los valores experimentales de la adsorción de Cd (II) y Cr (III).

Carbón activado modificado	**Modelo cinético**	
	Cd(II)	Cr(III)
CC	Pseudo primer orden	Pseudo primer orden
CM – A1 – 2M	Elovich	Pseudo segundo orden
CM – A1 – 5M	Elovich	Pseudo segundo orden
CM – A2 – 2M	Pseudo segundo orden	Pseudo segundo orden
CM – A2 – 5M	Pseudo segundo orden	Pseudo segundo orden
CM – B – 2M	Pseudo segundo orden	Pseudo primer orden
CM – B – 5M	Pseudo segundo orden	Pseudo segundo orden
CM – HO – 15P	Pseudo segundo orden	Pseudo segundo orden
CM – HO – 30P	Pseudo segundo orden	Pseudo segundo orden
CM – S – 5P	Pseudo primer orden	Elovich
CM – S – 10P	Elovich	Elovich
CM – S – 20P	Pseudo primer orden	Pseudo primer orden
CM – S – 40P	Pseudo primer orden	Pseudo primer orden

VI.9. Parámetros que afectan la adsorción

VI.9.1. Efecto del pH

Adsorción de Cd (II)

En la figura 51 se puede apreciar la comparación de las cinéticas de adsorción del carbón sin modificación a pH 5 y 3, Se puede apreciar que la adsorción del Cd (II) a pH 5 es ligeramente mejor que a pH 3. A ambos pH, tanto para 5 como para 3, la especie de cadmio predominante es Cd (II), como se aprecia en la figura 52. A pH = 3, esta disminución genera un ambiente con mayor cantidad de protones, los cuales saturan la superficie del carbón activado. Al haber una mayor competencia por los sitios de adsorción, la cantidad de Cd (II) adsorbido decrece.

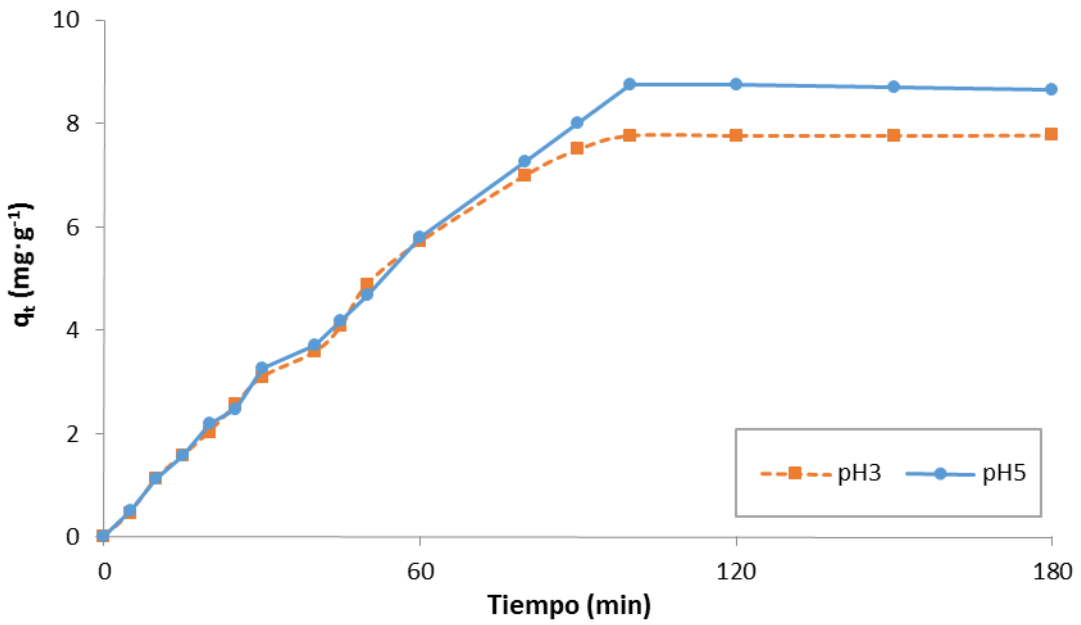


Figura 51. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CC, a pH3 y pH5.

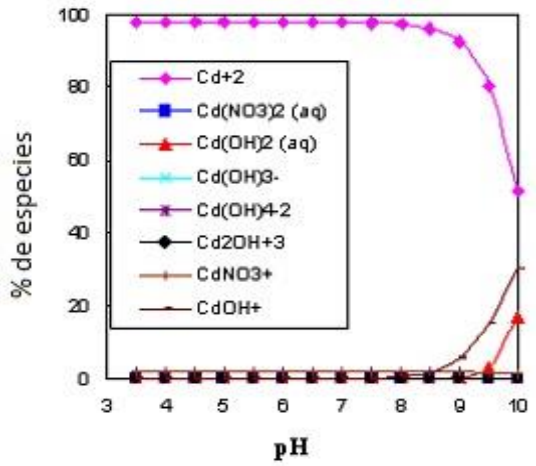


Figura 52. Porcentaje de especies de cadmio presentes a distintos pH.

El punto de carga cero también interviene en las reacciones a diferentes pH. En ambos ensayos se trabaja en un medio de pH = 3 y 5. Los carbones activados con y sin funcionalización tienen un pH_{PZC} superiores a 5, con lo cual se está trabajando en un ambiente ácido para el carbón.

La figura 52 muestra el porcentaje de especies de cadmio disueltas a diferentes pH. Se puede apreciar que la especie Cd (II) se mantiene predominante hasta un pH 8. A pH mayor de 8, comienzan a apareces especies como $CdOH^+$, $Cd(OH)_2$, entre otros.

Adsorción de Cr (III)

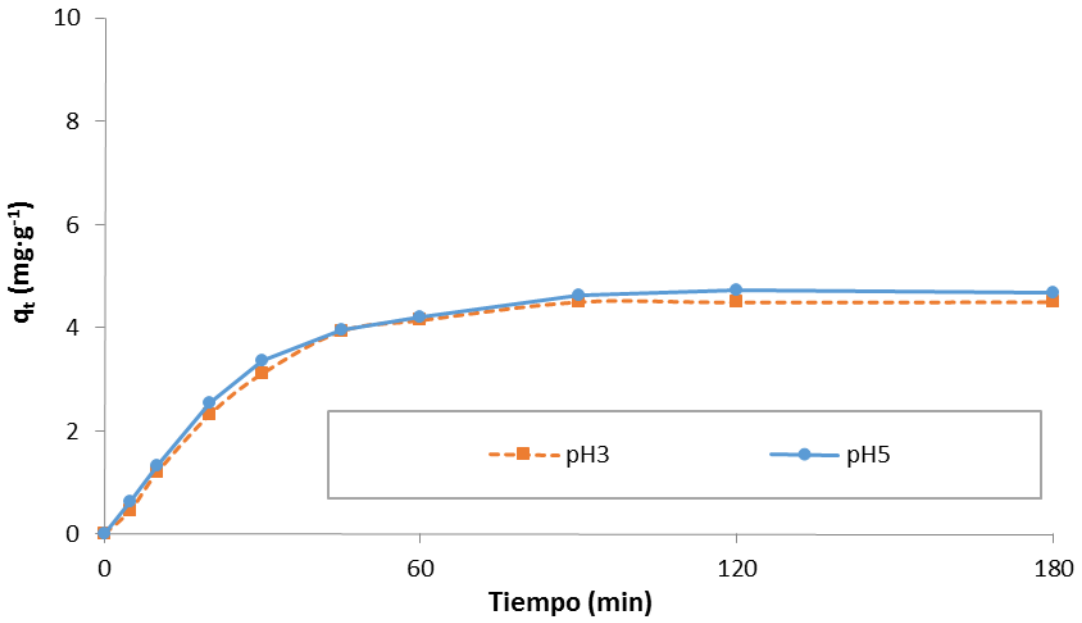


Figura 53. Cinética experimental de adsorción de Cr (III) en la muestra CC, a pH 3 y 5.

En la figura 53, la adsorción de Cr (III) en la muestra CC a pH = 5 y pH = 3 es muy similar. Si bien la adsorción a pH = 3 es menor que a pH 5, lo que podría relacionarse con un aumento en la competencia por los sitios activos a consecuencia de la mayor cantidad de H^+, a pH = 3 como se discutió anteriormente para el caso del cadmio en el caso de cromo la diferencia ya no es significativa.

A pH = 5, ocurre un alto grado de hidrólisis del $Cr[(H_2O)_6]^{3+}$ según la siguiente reacción:

$$Cr[(H_2O)_6]^{+3} \rightleftharpoons Cr[(H_2O)_5OH]^{+2} + H^+$$

Esto conduce a un cambio en la naturaleza de la especie de cromo predominante en solución acuosa la cual se convierte en $Cr[(H_2O)_5OH]^{2+}$. Aparentemente, este cambio en la especie principal ejerce un efecto compensatorio a aquél antes mencionado de la disminución de la competencia por los sitios activos entre la especie de cromo y los H^+ presentes.

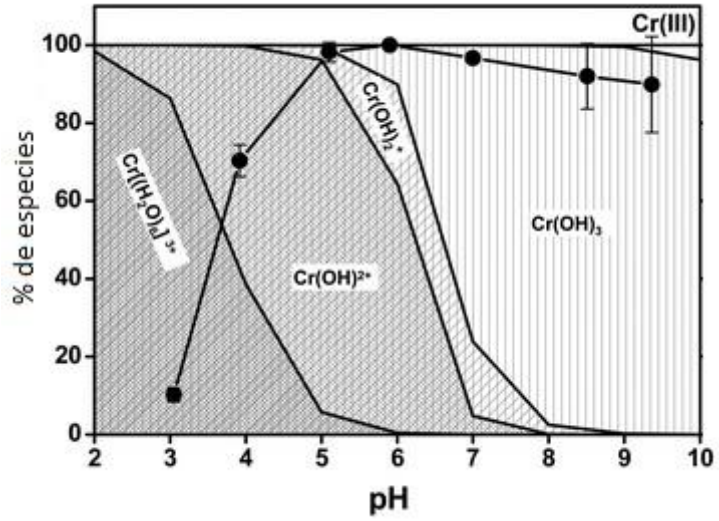


Figura 54. Porcentaje de especies de cromo presentes a distintos pH.

En el caso de los carbones funcionalizados por tratamientos con agentes oxidantes, (HNO_3 y H_2O_2), la presencia de grupos funcionales –COOH en la superficie, los que se encontrarían parcialmente desprotonados como $–COO^-$ a pH = 5, favorecerían un aumento en la capacidad de adsorción del carbón modificado por complejación de los iones metálicos Cd (II) y Cr (III). Esto se observa en las figuras 2 y 4 del Anexo 4.

VI.9.2. Efecto de la temperatura

Adsorción de Cd (II)

Para el estudio del efecto de la temperatura, en la figura 55 se presenta como ejemplo la adsorción de Cd (II) a las temperaturas de 10 y 30°C, utilizando el carbón comercial. En el Anexo 5 – figuras 1 - 5, se presenta la adsorción de los mejores carbones funcionalizados considerando la misma variación de temperatura. En todos los casos la adsorción se favoreció a temperaturas bajas, como se observa en la figura 56, donde se grafica la capacidad de adsorción de Cd (II) versus la temperatura para los carbones en presencia y ausencia de funcionalización.

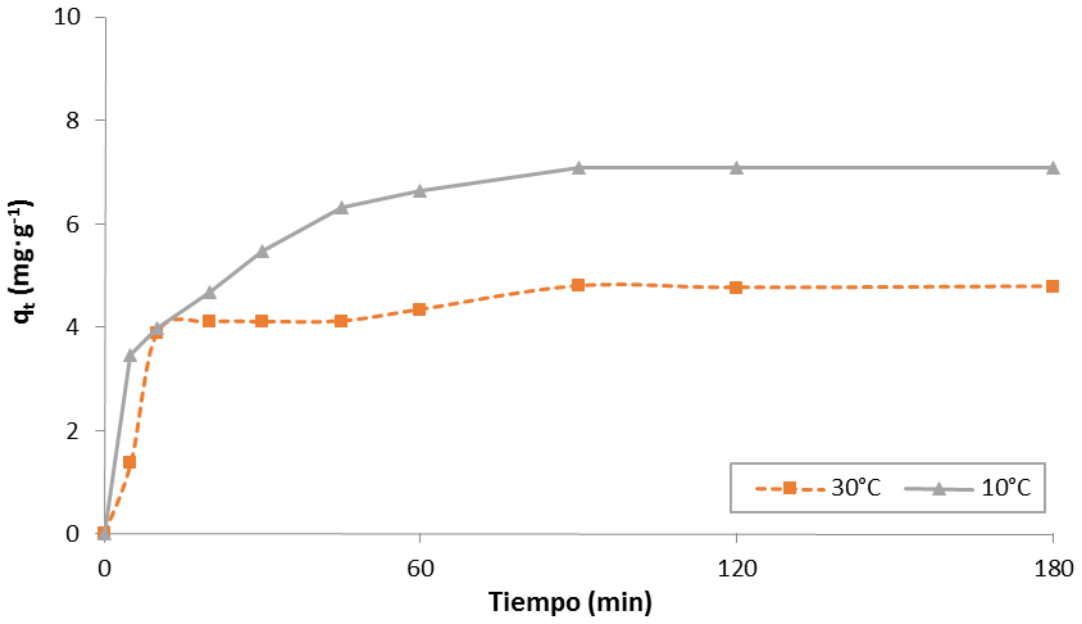


Figura 55. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CC, a temperaturas de 10 y 30°C.

Este comportamiento podría asociarse con la baja movilidad de las moléculas adsorbidas superficialmente a temperaturas bajas, esto favorece a una mejor retención del adsorbato (ion metálico) en la superficie del carbón.

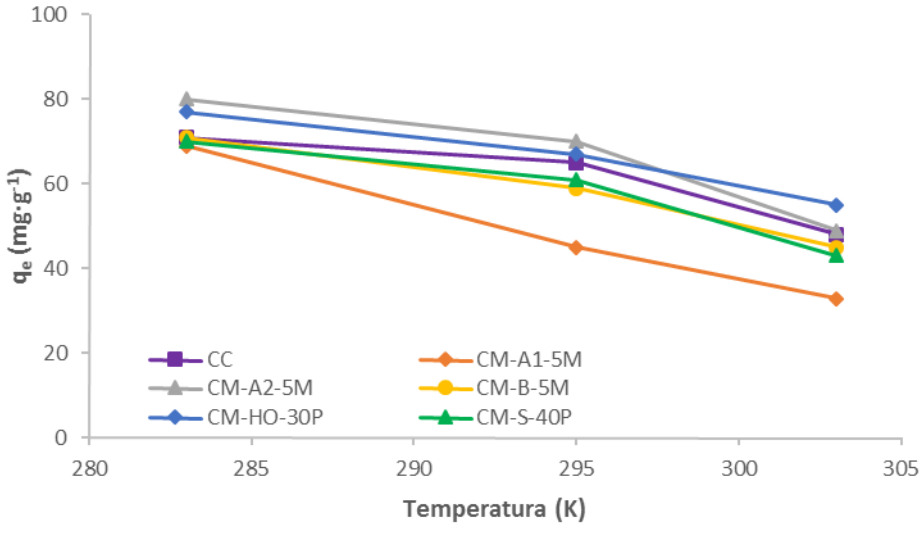


Figura 56. Comparación de la capacidad de adsorción de Cd (II) versus la temperatura en los carbones CC, CM-A1-5M, CM-A2-5M, CM-B-5M, CM-HO-30P y CM-S-40P.

La influencia de la temperatura también puede ser explicada termodinámicamente mediante la ecuación de Van't Hoff. Los parámetros termodinámicos como la energía libre de Gibbs, (ΔG°), entalpía (ΔH°) y entropía (ΔS°) se pueden determinar por las siguientes ecuaciones:

$$K_c = C_a/C_s \qquad \text{Ecuación 8}$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \qquad \text{Ecuación 9}$$

$$ln\, K_c = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \qquad \text{Ecuación 10}$$

Donde: R es la constante de los gases ideales, K_c es la constante de equilibrio, C_a es la concentración del ion metálico adsorbido en el carbón en el equilibrio, C_s es la concentración del ion metálico en la solución en el equilibrio y T es la temperatura de adsorción (K).

A partir de la gráfica de ln(K_c) versus 1/T (figura 57) se calculó los parámetros termodinámicos, los cuales se muestran en la tabla 15.

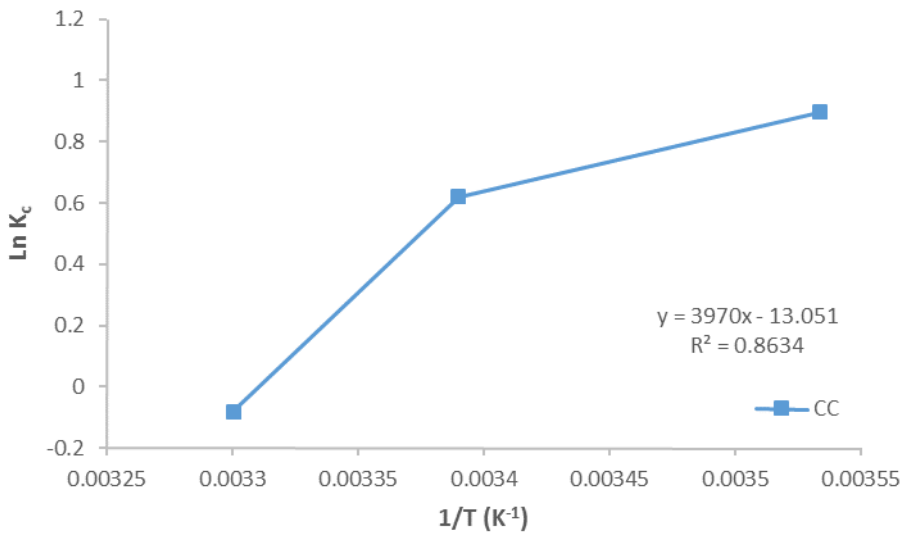


Figura 57. Gráfico de la ecuación de Van't Hoff para la adsorción de Cd (II) usando el carbón activado CC.

Tabla 15. Parámetros termodinámicos obtenidos a 22°C (295 K) en la adsorción de Cd (II) utilizando los carbones CC y los modificados.

Muestra	ΔG° (kJ·mol^{-1})	ΔH° (kJ·mol^{-1})	ΔS° (J·mol^{-1})
CC	-0,99	-33,01	-108,51
CM-A1-5M	0,33	-54,15	-184,84
CM-A2-5M	-1,53	-48,99	-160,89
CM-B-5M	-0,66	-38,28	-127,54
CM-HO-30P	-1,54	-35,62	-114,3
CM-S-40P	-0,62	-38,64	-128,88

El mismo procedimiento se realizó con todos los carbones a las temperaturas de 10°C (283 K), y a 30°C (303 K). En la tabla 16 se muestra en forma resumida todos los valores

de la energía libre de Gibbs para la adsorción de Cd (II). Como se puede apreciar, a la más baja temperatura, los valores de la energía libre de Gibbs (ΔG°) son todos negativos, esto indica que termodinámicamente la adsorción de cadmio es más favorable.

Tabla 16. Valores de la energía libre de Gibbs ΔG° para la adsorción de Cd (II) para los carbones en presencia y ausencia de modificación.

Carbón	**Energía libre de Gibbs (kJ·mol^{-1})**		
	283 K	295 K	303 K
CC	-2,29	-0,99	-0,13
CM-A1-5M	-1,84	0,33	1,85
CM-A2-5M	-3,46	-1,53	-0,24
CM-B-5M	-2,19	-0,66	0,36
CM-HO-30P	-2,91	-1,54	-0,63
CM-S-40P	-2,17	-0,62	0,41

Se puede observar que a la temperatura de 30°C, la magnitud de la energía libre de Gibbs es aún negativa para las muestras CC, CM-A2-5M y CM-HO-30P, indicando que la adsorción aún es espontánea a temperaturas altas. Cabe indicar que ambos carbones funcionalizados fueron los que presentaron una leve mejora en la adsorción de Cd (II).

Adsorción de Cr (III)

En la figura 58 se presenta como ejemplo la adsorción de Cr (III) a las temperaturas de 10 y 30°C, utilizando el carbón comercial. En el Anexo 5 – figuras 6 - 10, se presenta la adsorción de los mejores carbones funcionalizados considerando la misma variación de temperatura. En todos los casos la adsorción nuevamente se favoreció a temperaturas bajas, como se observa en la figura 59, donde se grafica la capacidad de adsorción de Cr(III) versus la temperatura para los carbones en presencia y ausencia de funcionalización

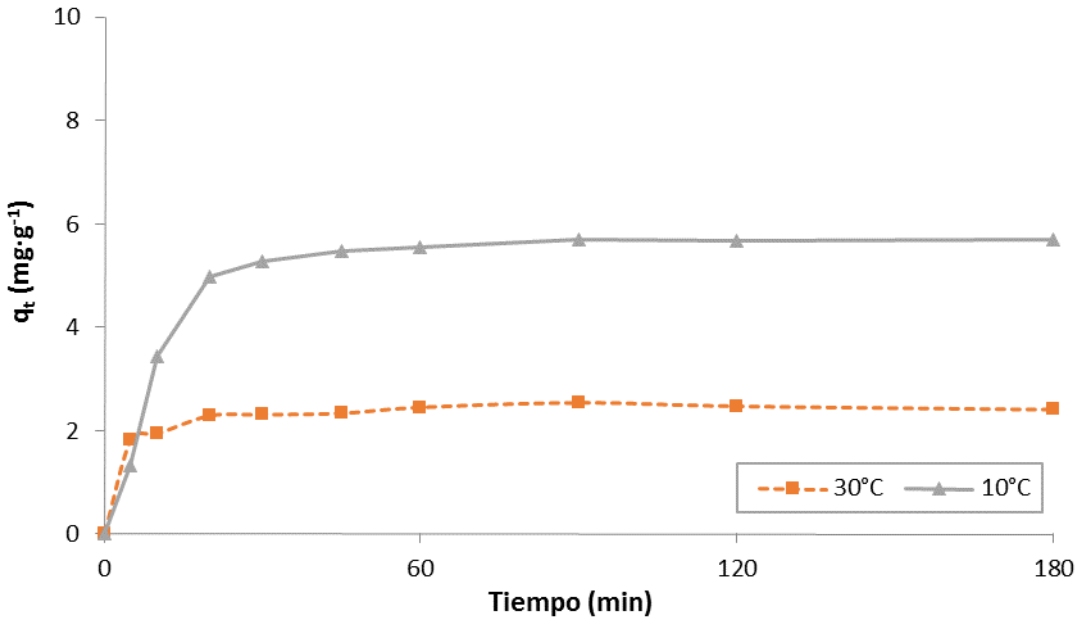


Figura 58. Cinética experimental de adsorción de Cr (III) de la muestra CC, a temperaturas de 10 y 30°C.

En la figura 58 se observa que la capacidad de adsorción de Cr (III) se duplica a bajas temperaturas. En magnitud, esta tendencia también se observa en la adsorción de Cd (II) (figura 55), indicando que la capacidad de adsorción está más influenciada por la temperatura que por el ion adsorbido.

La figura 59 se compara la capacidad de adsorción de Cr (III) versus la temperatura utilizando todos los carbones. Al igual que en el caso del cadmio, la adsorción de cromo se favorece a bajas temperaturas, para todos los carbones. Esto estaría asociado a que a mayor temperatura, la interacción adsorbente – adsorbato es más baja, lo que desfavorece la adsorción.

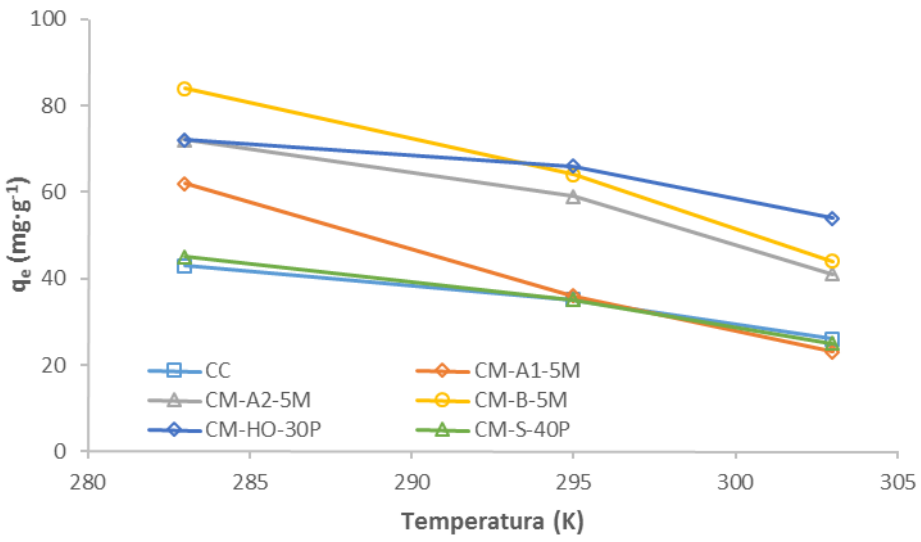


Figura 59. Comparación de la capacidad de adsorción de Cr (III) versus la temperatura utilizando los carbones CC, CM-A1-5M, CM-A2-5M, CM-B-5M, CM-HO-30P y CM-S-40P.

Para el análisis termodinámico se aplicó la ecuación de Van't Hoff y los valores de ΔG°, ΔH° y ΔS° obtenidos a la temperatura de 22°C se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. Parámetros termodinámicos obtenidos a 22°C (295 K) en la adsorción de Cr (III) utilizando los carbones CC y los modificados.

Muestra	**ΔG° (kJ·mol^{-1})**	**ΔH° (kJ·mol^{-1})**	**ΔS° (J·mol^{-1})**
CC	1,73	-26,51	-95,74
CM-A1-5M	1,38	-60,62	-210,18
CM-A2-5M	-0,53	-45,41	-152,14
CM-B-5M	-1,27	-67,22	-223,59
CM-HO-30P	-1,30	-26,85	-86,61
CM-S-40P	1,73	-31,27	-111,89

El mismo procedimiento se aplicó para todos los carbones a diferentes temperaturas y en la tabla 18 se presenta en forma resumida todos los valores obtenidos de la energía libre de Gibbs.

Tabla 18. Valores de la energía libre de Gibbs ΔG° para la adsorción de Cr (III) para los carbones en presencia y ausencia de modificación.

Carbón	**Energía libre de Gibbs (kJ·mol^{-1})**		
	283 (K)	295 (K)	303 (K)
CC	0,58	1,73	2,49
CM-A1-5M	-1,14	1,38	3,06
CM-A2-5M	-2,36	-0,53	0,68
CM-B-5M	-3,95	-1,27	0,52
CM-HO-30P	-2,34	-1,30	-0,61
CM-S-40P	0,39	1,73	2,63

Se observa que la energía libre de Gibbs es negativa a bajas temperaturas, lo que indica que la reacción es espontánea. A temperatura de 22°C (295 K), la ΔG° es negativa en los carbones CM-A2-5M, CM-B-5M y CM-HO-30P, mostrando que la reacción es espontánea. Cabe indicar que estos carbones fueron los que presentaron un aumento apreciable de la capacidad de adsorción a esta temperatura (figuras 40 - 42).

A la temperatura de 30°C solo la muestra CM-HO-30P es la que presenta un ΔG° negativo, lo cual significa que la adsorción con este carbón modificado sigue siendo espontánea en estas condiciones.

VI.10. Ensayo de adsorción usando como adsorbato 4-nitrofenol

En todo este estudio de la adsorción de los iones metálicos, se observó que los únicos carbones modificados que mostraron muy poca variación en la adsorción de los metales e igualmente no presentaron cambios estructurales, texturales y morfológicos fueron los carbones tratados con NaCl.

Para evidenciar que estos carbones presentaban alguna capacidad de adsorción hacia otra sustancia diferente a los iones metálicos, se realizó un ensayo cambiando la naturaleza del adsorbato por un compuesto orgánico. Se seleccionó el 4-nitrofenol por ser un contaminante que se encontró presente en aguas residuales [24], y la EPA recomienda disminuir su concentración hasta un límite máximo permisible de 20 $\mu g \cdot L^{-1}$ [25].

Todos los ensayos de adsorción fueron realizados utilizando las siguientes condiciones: concentración inicial de 4-nitrofenol = 100 ppm, adsorbato = 15 mg de carbón, Temperatura de trabajo = 22°C, pH = 1 y concentración de NaCl = 10 ppm [24].

En las figuras 60 y 61, se muestran en forma comparativa las curvas cinéticas obtenidas con todos los carbones en presencia y ausencia de funcionalización, como se puede observar, los carbones tratados con ácido mostraron menor adsorción comparado con el carbón CC. El carbón modificado con mejor capacidad de adsorción fue la muestra CM-S-40P, la cual fue modificada con NaCl (tabla 19).

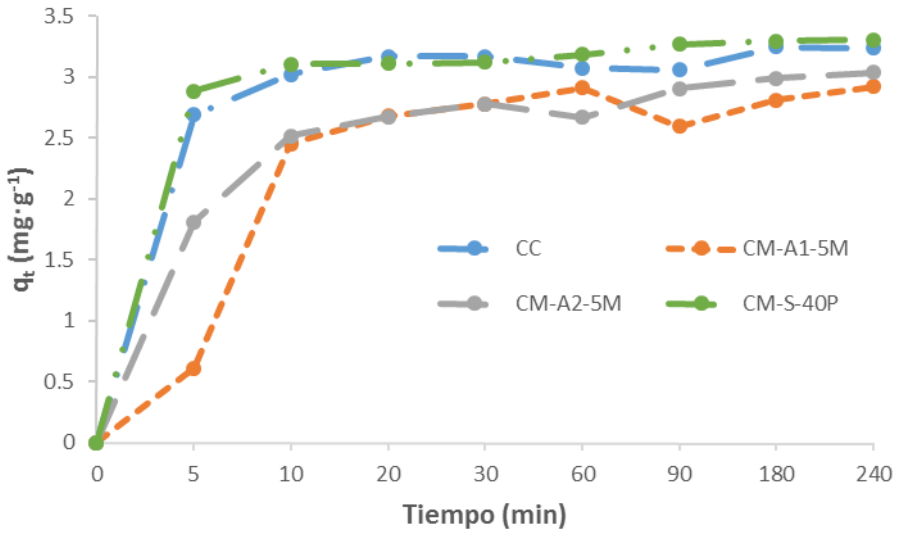


Figura 60. Cinética de adsorción de 4-nitrofenol usando los carbones activados CC, CM-A1-5M, CM-A2-5M y CM-S-40P.

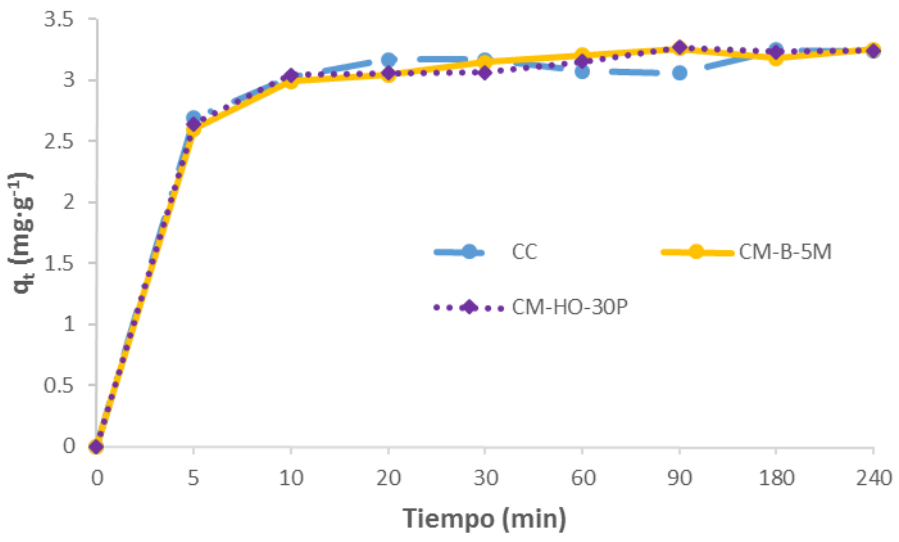


Figura 61. Cinética de adsorción de 4-nitrofenol usando los carbones activados CC, CM-B-5M y CM-HO-30P.

Tabla 19. Capacidad de adsorción de 4-nitrofenol utilizando los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización.

Carbón activado	Capacidad de adsorción de 4-nitrofenol (mg·g^{-1})
CC	3,24
CM – A1 – 5M	2,92
CM – A2 – 5M	3,03
CM – B – 5M	3,25
CM – HO – 30P	3,27
CM – S – 40P	3,30

La presencia de iones disueltos (Na^+, Cl^-) en la solución tuvo un efecto positivo en la adsorción. El aumento de la fuerza iónica favorece el proceso de adsorción mediante el proceso de salting-out, en el que la solubilidad de los compuestos no iónicos disminuye cuando están presentes electrolitos en solución [26]. Los iones disueltos de Na^+ genera esferas de hidratación con las moléculas de agua, por lo que disminuye la cantidad de moléculas de agua disponibles para interactuar con el adsorbato. Esto favorece la difusión del adsorbato hacia el adsorbente, por lo que hay mayor interacción entre adsorbato y adsorbente, favoreciendo la adsorción y aumentando la capacidad de adsorción.

VII. CONCLUSIONES

- El carbón activado sin modificar es de naturaleza neutra (pH_{PZC} = 7). Los resultados de FTIR no evidencia la presencia de grupos funcionales fosforados y el análisis EDX indican que el carbón activado está formado en su totalidad por átomos de carbono, no mostrando presencia de ningún posible agente activante (P, K, Zn), esto conlleva a establecer que el carbón fue posiblemente activado por método físico.
- En comparación con el carbón activado sin modificar, los puntos de carga cero se vieron desplazados debido a la modificación superficial de los carbones. Con los ácidos clorhídrico y nítrico, el valor de pH_{PZC} se desplaza a pH ácido, con hidróxido de sodio hacia pH básico, con H_2O_2 se desplaza ligeramente a pH ácido y en el caso de la sal iónica, el pH_{PZC} se mantiene prácticamente neutro.
- La funcionalización de los carbones activados con los agentes oxidantes HNO_3 y H_2O_2 incrementa la acidez superficial del carbón, aumentando los grupos carboxílicos y fenólicos, y reduciendo los grupos lactónicos en todos los materiales.
- Los carbones modificados con los tratamientos ácido y básico disminuyen su área superficial, y este efecto es ligeramente mayor con el tratamiento con ácido nítrico y con peróxido de hidrógeno. No hay mayor cambio con el tratamiento con sales.
- El carbón activado sin modificar presenta una mayor selectividad hacia el Cd (II) respecto al Cr (III). En cambio, cuando es tratado con un agente oxidante (HNO_3 y H_2O_2) la capacidad de adsorción hacia el Cr (III) duro se incrementa por el aumento de los grupos superficiales oxigenados duros debido al tratamiento. Sin embargo, la capacidad de adsorción de Cd (II) no aumentó apreciablemente debido a que el Cd (II) puede ser retenido tanto por los grupos funcionales oxigenados como por interacciones de los electrones π de la capa grafítica, lo que deriva a una cierta disminución en la selectividad.
- Los carbones tratados con HNO_3 y H_2O_2 aumentaron casi al doble su capacidad de adsorción hacia Cr (III), pero estos mismos carbones presentan un ligero incremento en la capacidad de adsorción hacia Cd (II). Para los otros carbones con diferentes tratamientos no se observó un cambio apreciable en la adsorción de ambos metales.
- En los carbones tratados con NaOH también se observó un incremento considerable en la capacidad de adsorción de Cr (III) mas no para el Cd (II). Esto se atribuye a la presencia de los iones $-OH^-$ duros que adsorben selectivamente al Cr (III) duro.
- Para los carbones tratados con HCl y con soluciones salinas no se observó un cambio apreciable en la adsorción de ambos metales.
- La adsorción de los metales se favorece a menor temperatura (10°C) dado que por el ΔG° negativo, dicha adsorción es más espontánea que a temperatura alta. Además, ocurre una restricción en la movilidad de los iones en la superficie del carbón que favorece su retención.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Ministerio del Ambiente. (2010). Decreto Supremo Nº 010-2010-MINAM. Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero – Metalúrgicas. Lima: El Peruano, 2010.
2. Ministerio del Ambiente. (2008). Decreto Supremo Nº 002-2008-MINAM. Estándares Nacionales de Calidad de Ambiental para Agua. Categoría1: Poblacional y recreacional. Lima: El Peruano, 2008.
3. Autoridad Nacional del Agua. (2012). Informe Técnico Nº 006- 2012-ANA-DGCRH/JJOS. Dirección de Gestión de Calidad De Los Recursos Hídricos.
4. Fu, F. and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of Environmental management, **9**, 407-418.
5. Mor, S.; Ravindra, K.; Bishnoi, N.R. (2007). Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. Bioresource Technology **98**, 954–957.
6. Huang, X.; Gao N.Y.; Zhang, Q.L. (2007). Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon. Journal of Environmental Sciences **19**, 1287–1292.
7. Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Gómez-Serrano, V.; Álvarez, P.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Dias, J.M. (2011). Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. Journal of Hazardous Materials, **187**, 1–23.
8. Rodríguez, P.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. (2014). Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO_3 y H_2O_2 sobre la remoción de cadmio (II) en solución acuosa. Afinidad LXXI, **565**, 49-56.
9. Atkins, P.W. and De Paula, J. (2008). QUIMICA FISICA, 8ª Ed. Editorial Panamericana.
10. Bansal, R. and Goyal, M. (2005). Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group.
11. Y.S. Ho and G. MacKay. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 451-465.
12. Çeçen, F. and Aktaş, Ö. (2012). Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment – Integration of Adsorption and Biological Treatment. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. Weinheim, Alemania.
13. Activated charcoal applications. http://www.nordicwatersa.com/activatedcarbon/applications.htm. Fecha de consulta: 1 marzo 2015.
14. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. FAQs™ for Cadmium. http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=47&tid=15. Fecha de consulta: 5 mayo 2015.
15. International Cadmium Association. Cadmium Applications. http://www.cadmium.org/pg_n.php?id_menu=9. Fecha de consulta: 5 mayo 2015.
16. World Health Organization, WHO. World Health Organization. Cadmium in drinking-water. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf. Fecha de consulta: mayo 2015.
17. United States Environmental Protection Agency, EPA. Cadmium compounds. http://www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/cadmium.html. Fecha de consulta: 5 mayo 2015.
18. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. FAQs™ for Chromium. http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/TF.asp?id=61&tid=17. Fecha de consulta: 9 mayo 2015.

19. Tapia, J. (1997) “Evaluación de la contaminación por cromo en un sistema fluvial de Chile Central: Una propuesta para la disminución en su origen”. Tesis Doctoral. Chile, Concepción, Universidad de Concepción, Centro ULA
20. United States Environmental Protection Agency, EPA. Chromium compounds. http://www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/chromium. Fecha de consulta: 9 mayo 2015.
21. Rodriguez-Reinoso, F. Activated Carbon, Amsterdam. Elseiver Inc. 2006.
22. Aylas, J.; Pinedo, A.; Sun-Kou, M.R. (2012) Desarrollo de un método de purificación de agua para zonas rurales basado en hidrogeles sintéticos y carbones activados preparados a partir de frutos amazónicos. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú.
23. Alfarra, A.; Franckowiak, E. and Bélguin, F. (2004). The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. Applied Surface Science. **228**, 84-92.
24. Beltrán, R. (2015). Aplicación de un diseño experimental factorial en el estudio de la adsorción de fenol y nitrofenoles con nanoesferas de carbono. Tesis de Licenciatura en Ciencias con Mención en Química. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ciencias e Ingeniería.
25. United States Environmental Protection Agency, EPA. 4-Nitrophenol. http://www3.epa.gov/airtoxics/hlthef/nitrophe.html. Fecha de consulta: 13 noviembre 2015
26. Jaoui, M., Achard, C., Rogalski, M. (2002). Solubility as a Function of Temperature of Selected Chlorophenols and Nitrophenols in Aqueous Solutions Containing Electrolytes or Surfactans. Journal of Chemical & Engineering Data. **47**, 297-303.

IX. Anexo

Anexo 1

Determinación del Punto de Carga Cero de los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización

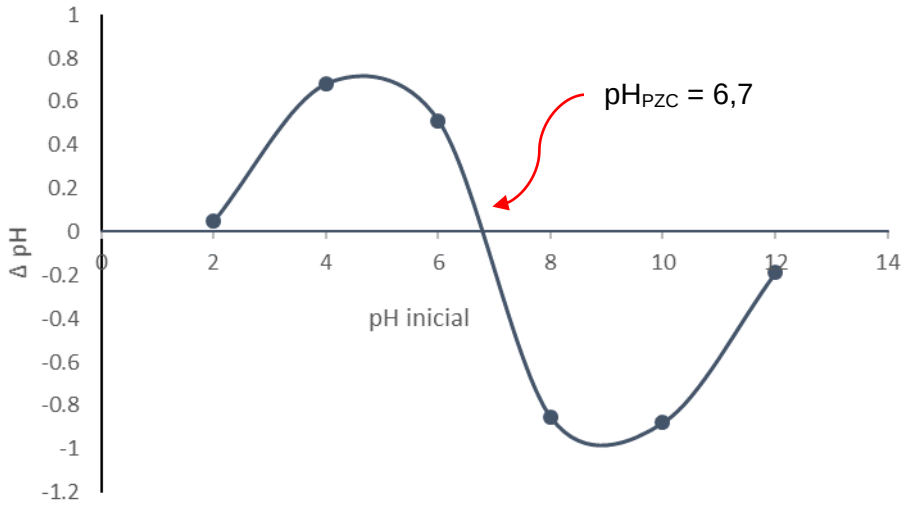


Figura 1. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-A1-2M

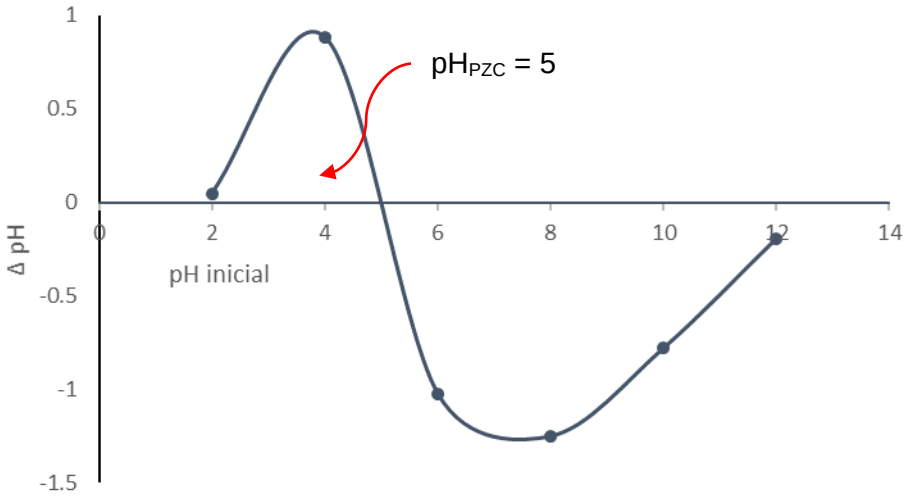


Figura 2. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-A1-5M

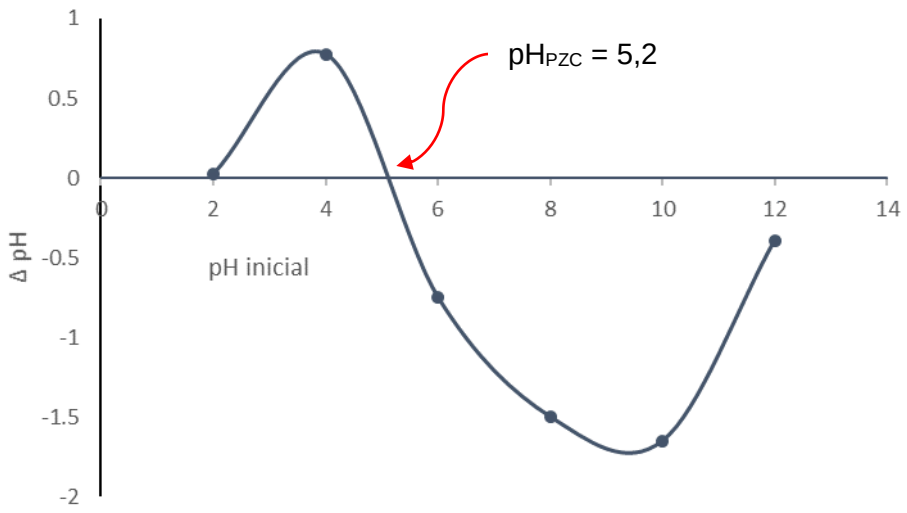


Figura 3. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-A2-2M

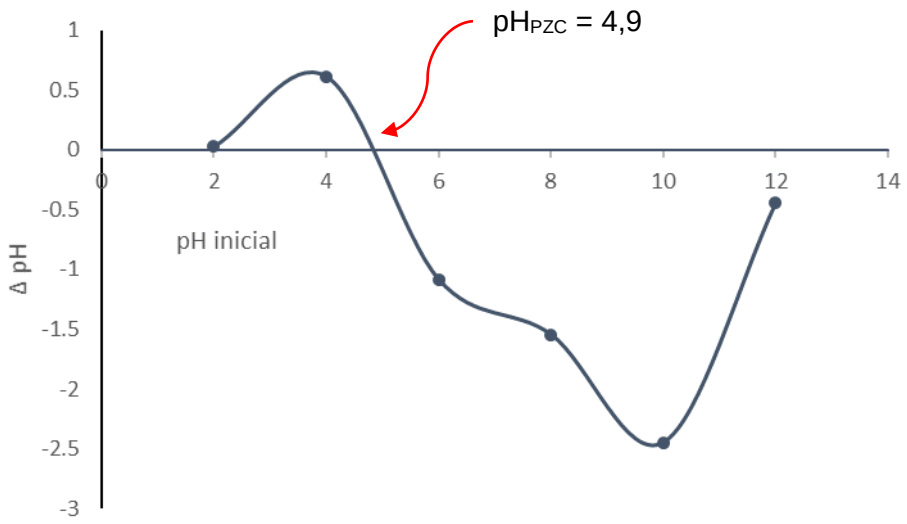


Figura 4. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-A2-5M

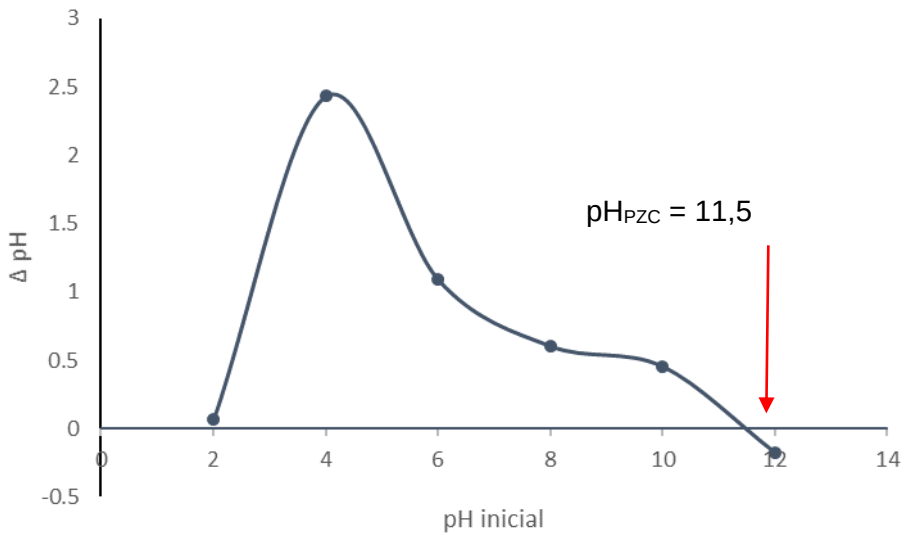


Figura 5. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-B-2M

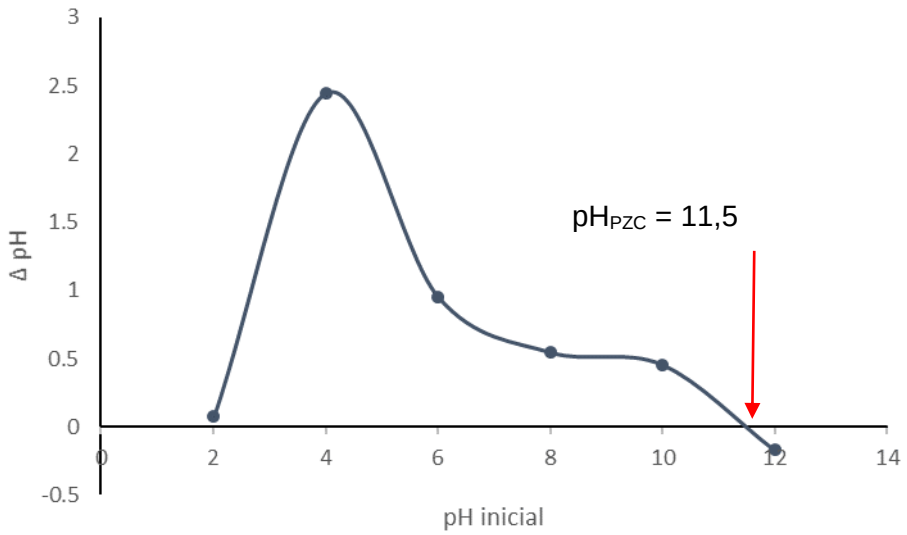


Figura 6. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-B-5M

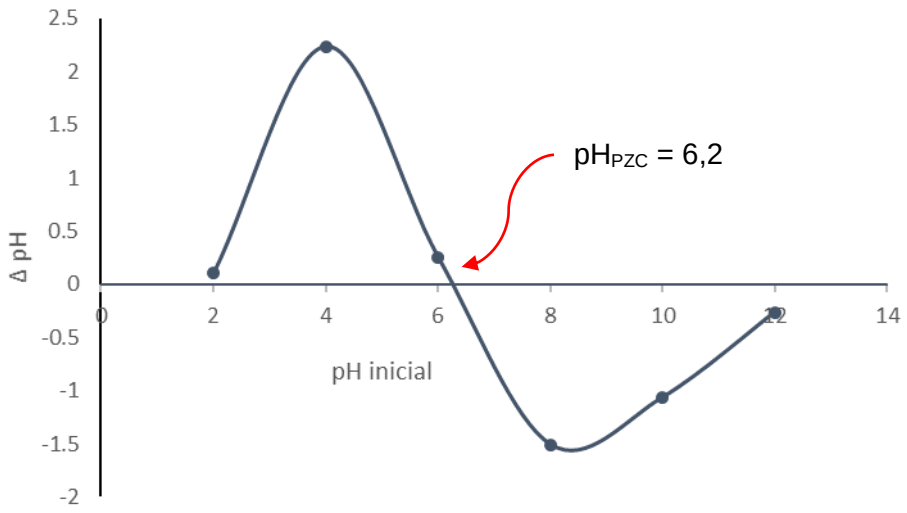


Figura 7. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-HO-15P

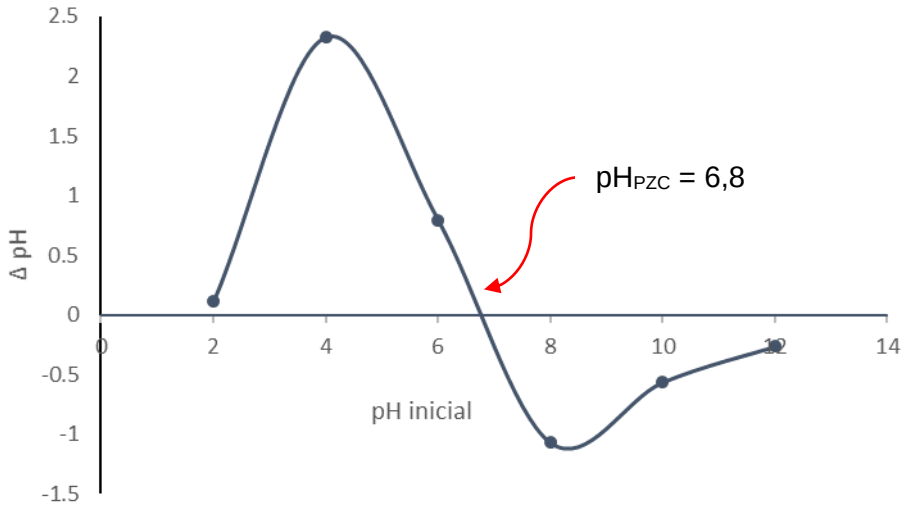


Figura 8. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-HO-30P

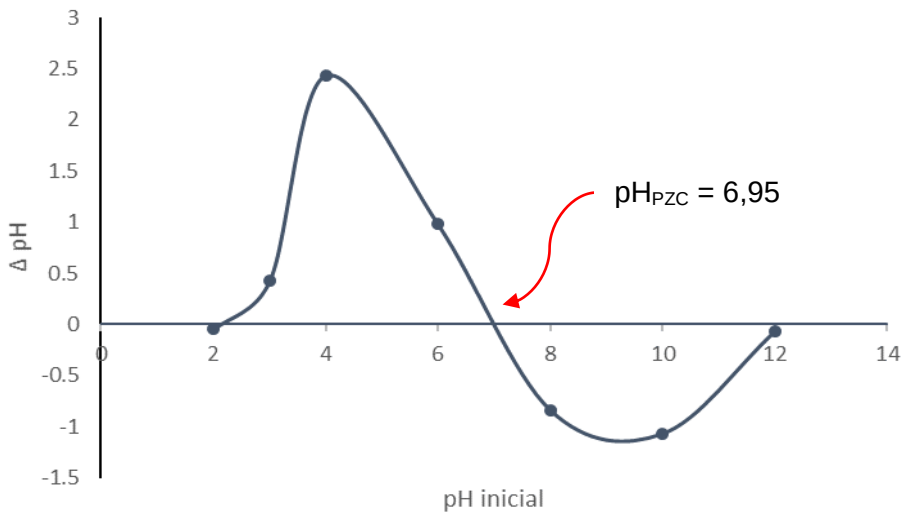


Figura 9. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-S-5P

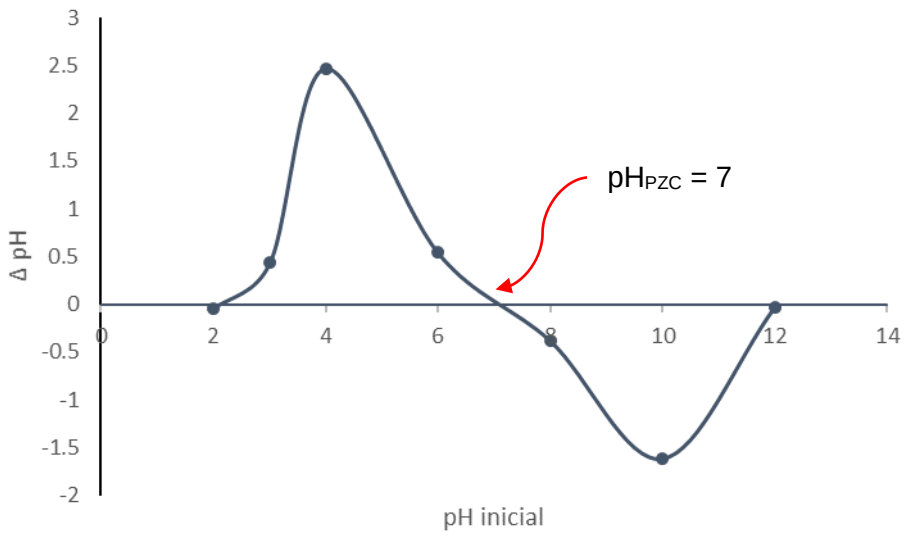


Figura 10. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-S-10P

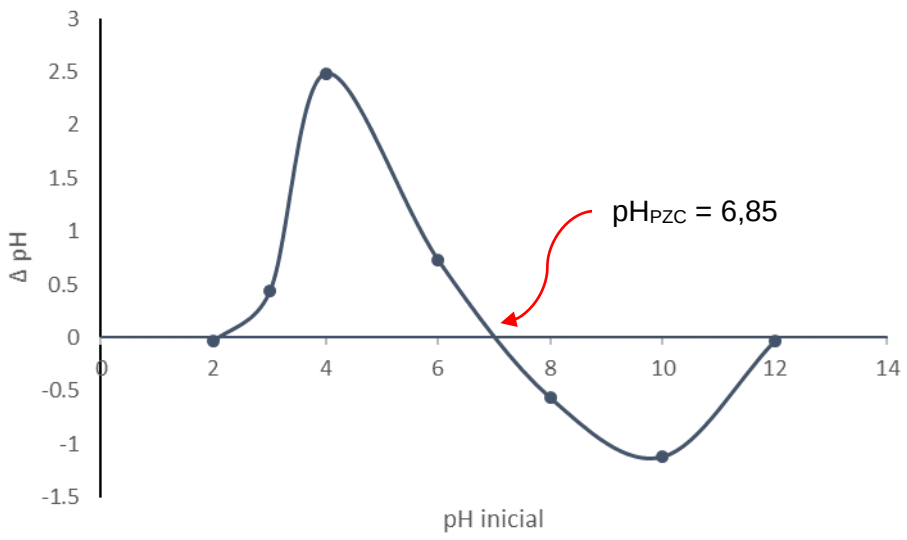


Figura 11. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-S-20P

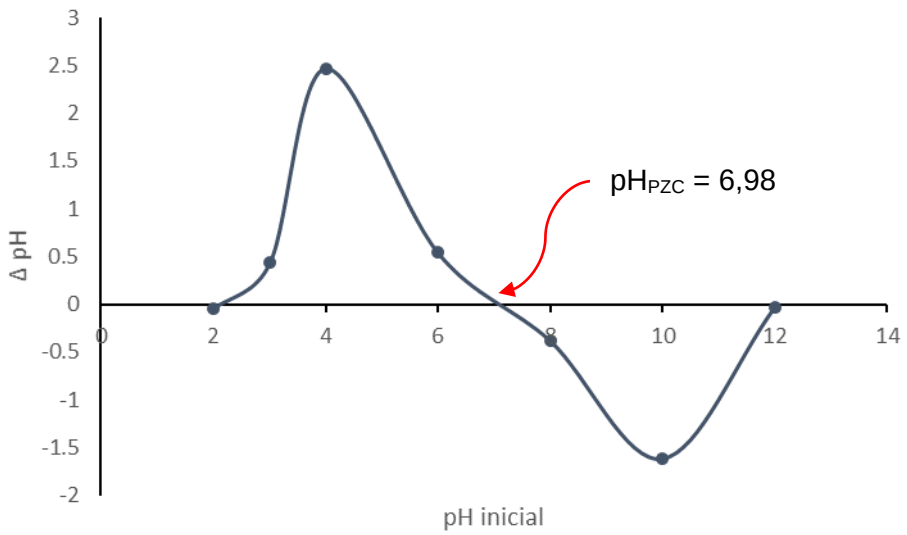


Figura 12. Determinación del punto de carga cero (pH_{PZC}) de la muestra CM-S-40P

Anexo 2

Determinación de la acidez superficial de los carbones con funcionalización.

Tabla 1. Resultados de la acidez total en los carbones modificados determinado mediante la titulación Boehm

Muestra	[ ] inicial (M)	[ ] final (M)	Δ [ ] (M)	V_{sol} (mL)	Masa (mg)	mmol $H^+ \cdot g^{-1}$
CM-A1-2M	0,049	0,047	0,002	20	20	1,446
CM-A1-5M	0,049	0,047	0,002	20	20	1,979
CM-A2-2M	0,049	0,046	0,003	20	20	3,312
CM-A2-5M	0,049	0,046	0,003	20	20	3,045
CM-B-2M	0,049	0,045	0,004	20	20	4,111
CM-B-5M	0,049	0,052	-0,003	20	20	3,084
CM-S-5P	0,049	0,049	0,000	20	20	0,017
CM-S-10P	0,049	0,05	-0,001	20	20	0,952
CM-S-20P	0,049	0,05	-0,001	20	20	0,617
CM-S-40P	0,049	0,049	0	20	20	0,317

Anexo 3

Espectros EDX de los carbones activados en presencia y ausencia de funcionalización

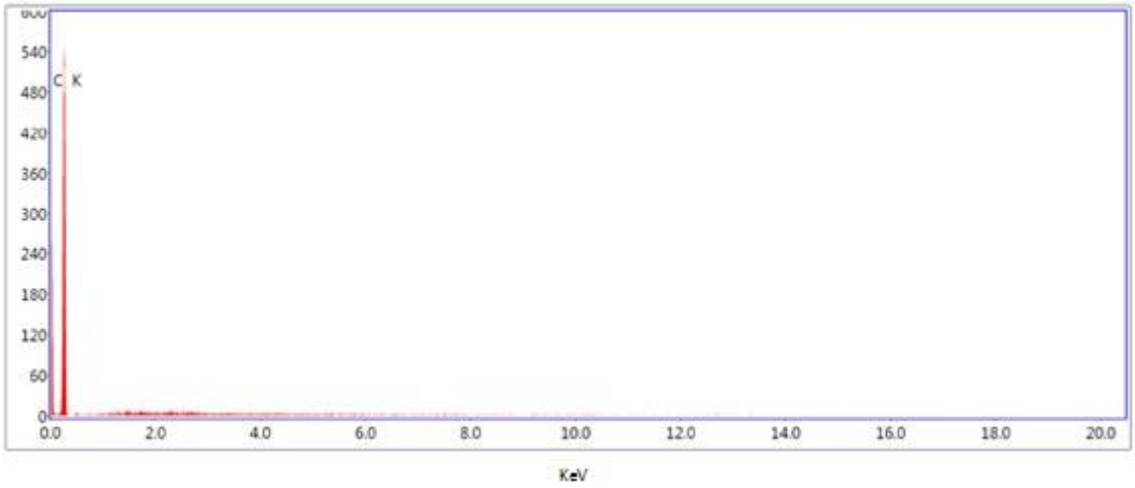


Figura 1. Espectro EDX del carbón activado comercial

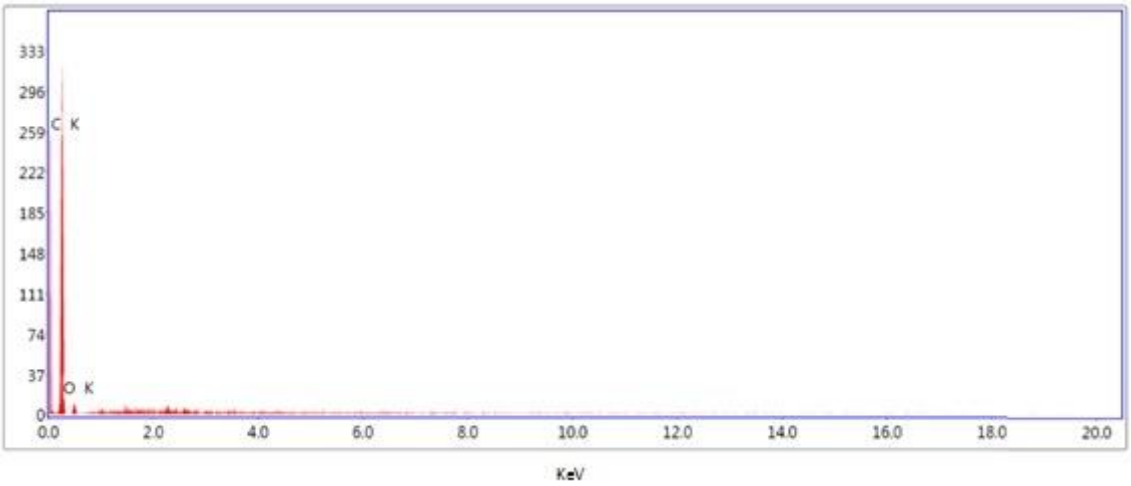


Figura 2. Espectro EDX de la muestra CM-A1-2M.

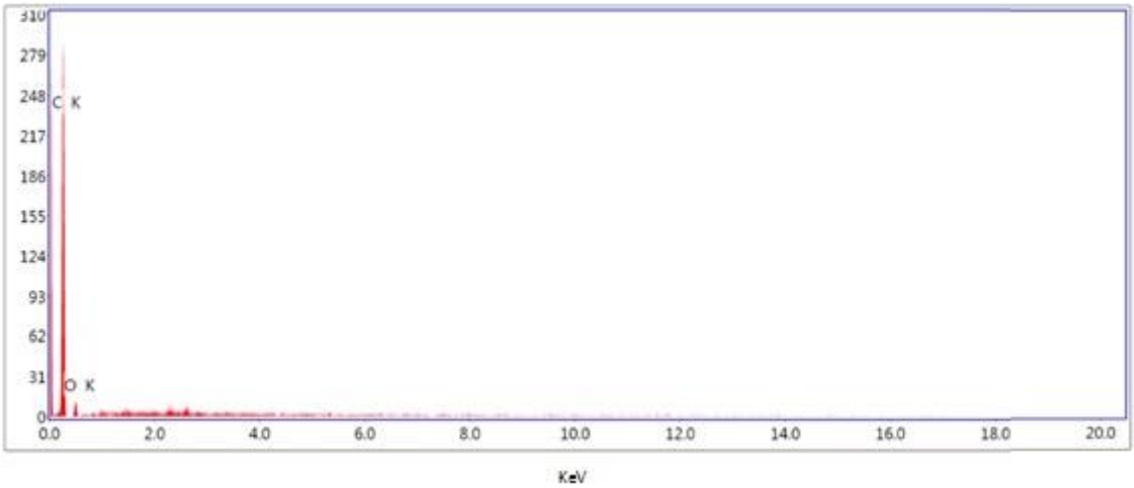


Figura 3. Espectro EDX de la muestra CM-A1-5M.

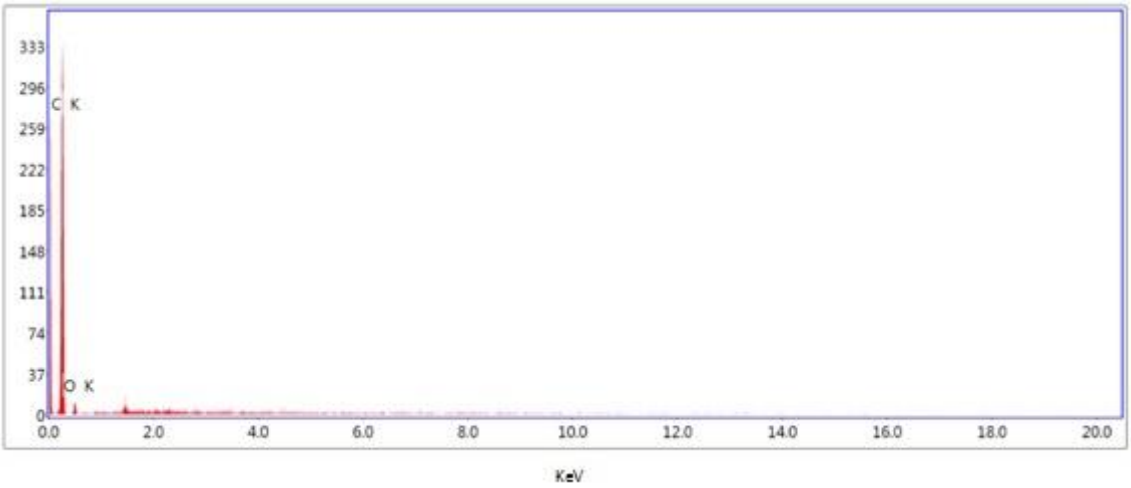


Figura 4. Espectro EDX de la muestra CM-A2-2M.

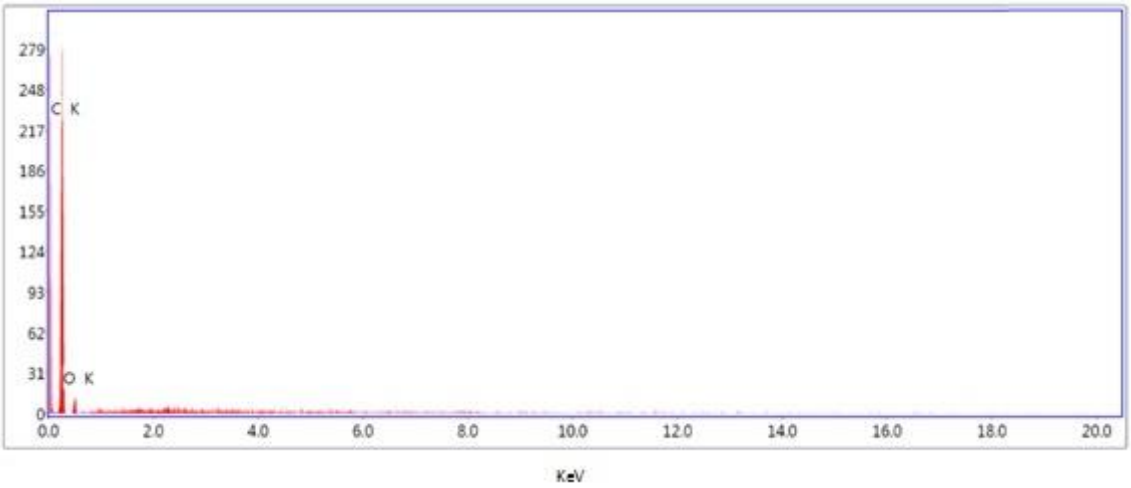


Figura 5. Espectro EDX de la muestra CM-A2-5M

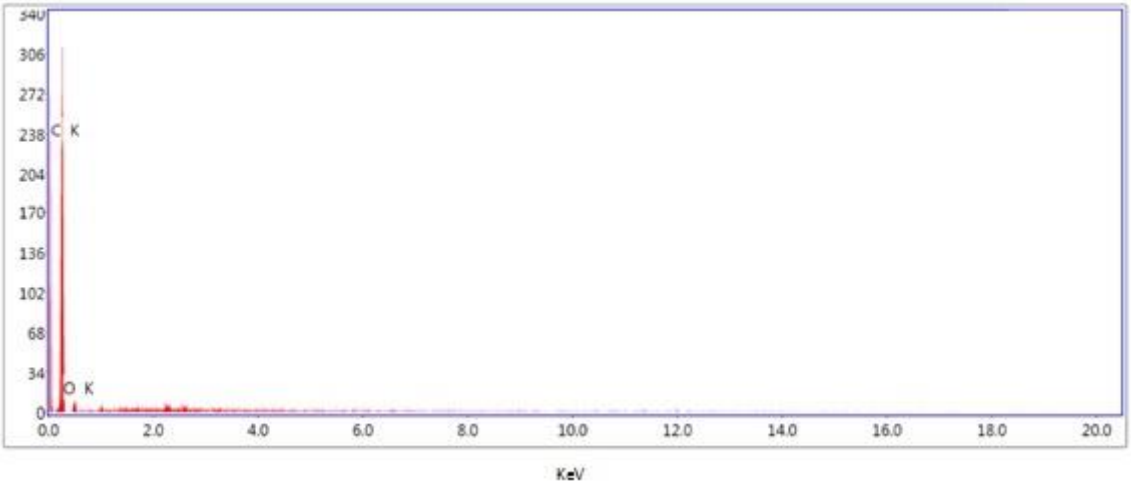


Figura 6. Espectro EDX de la muestra CM-B-2M.

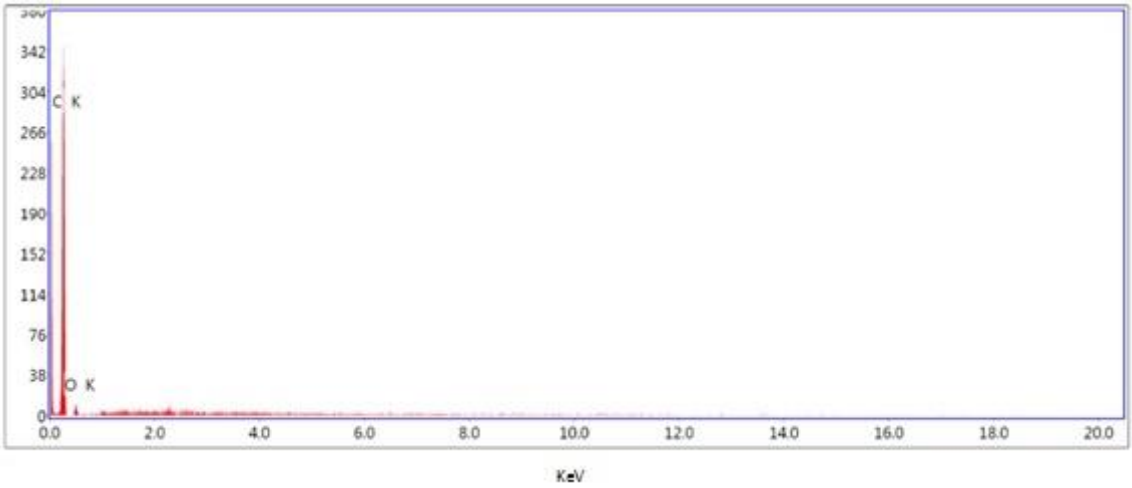


Figura 7. Espectro EDX de la muestra CM-B-5M.

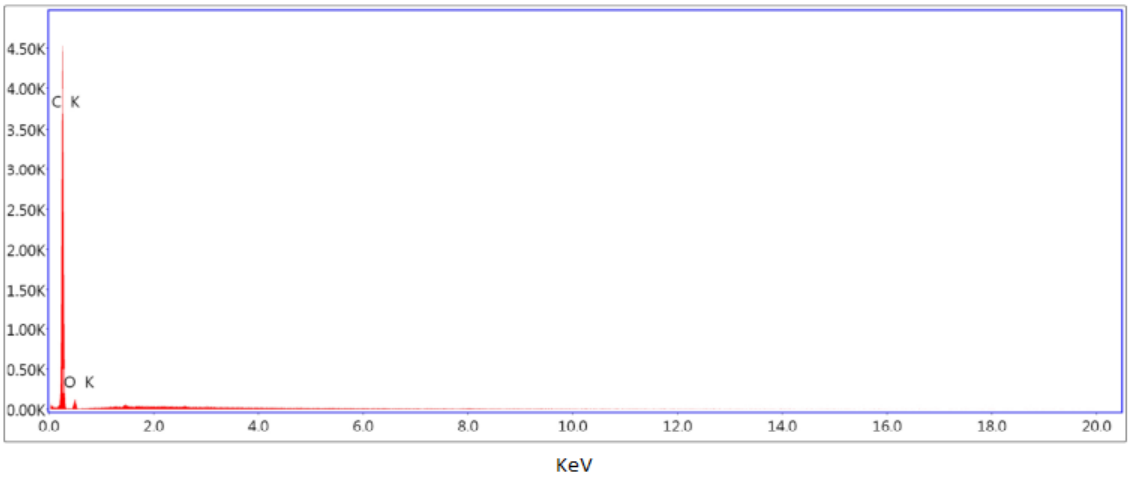


Figura 8. Espectro EDX de la muestra CM-HO-15P.

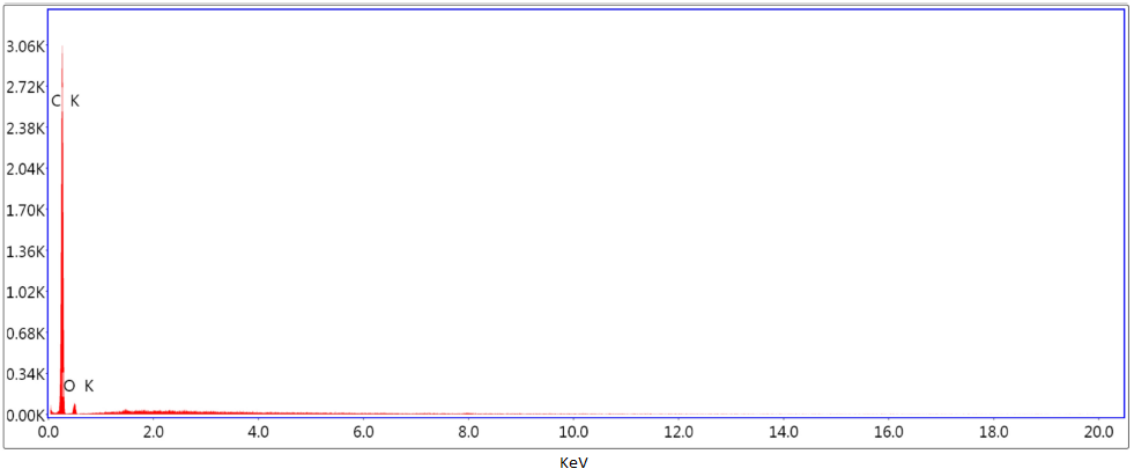


Figura 9. Espectro EDX de la muestra CM-HO-30P.

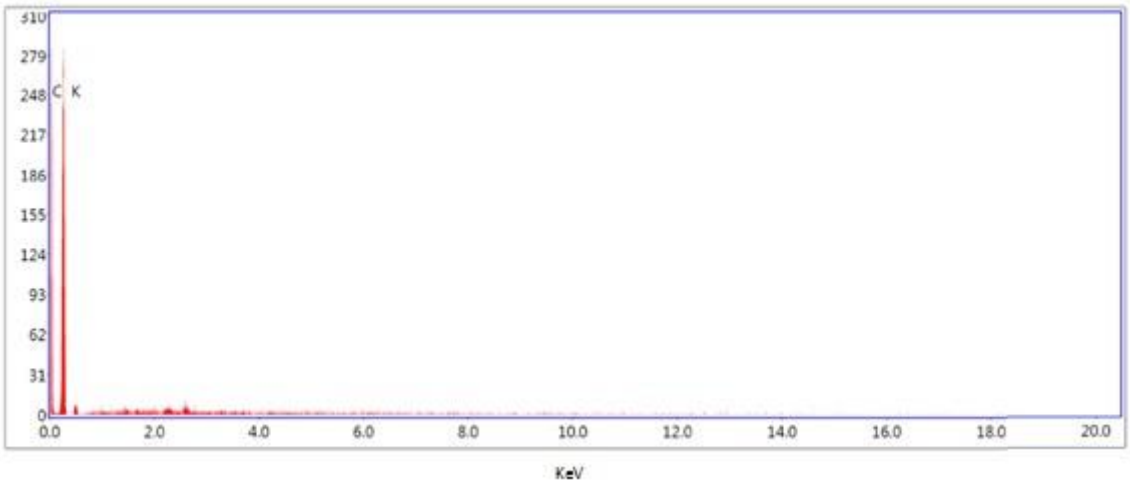


Figura 10. Espectro EDX de la muestra CM-S-5P.

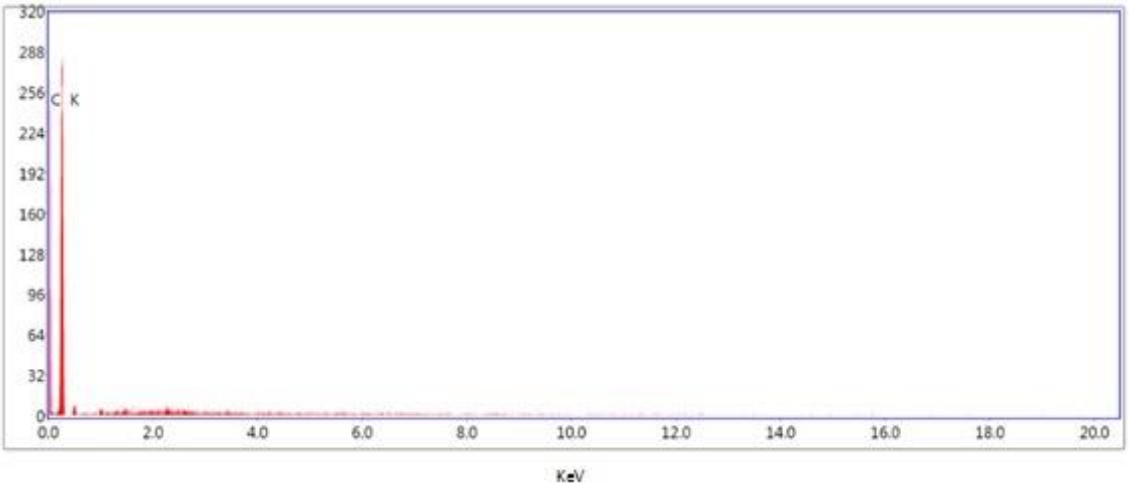


Figura 11. Espectro EDX de la muestra CM-S-10P.

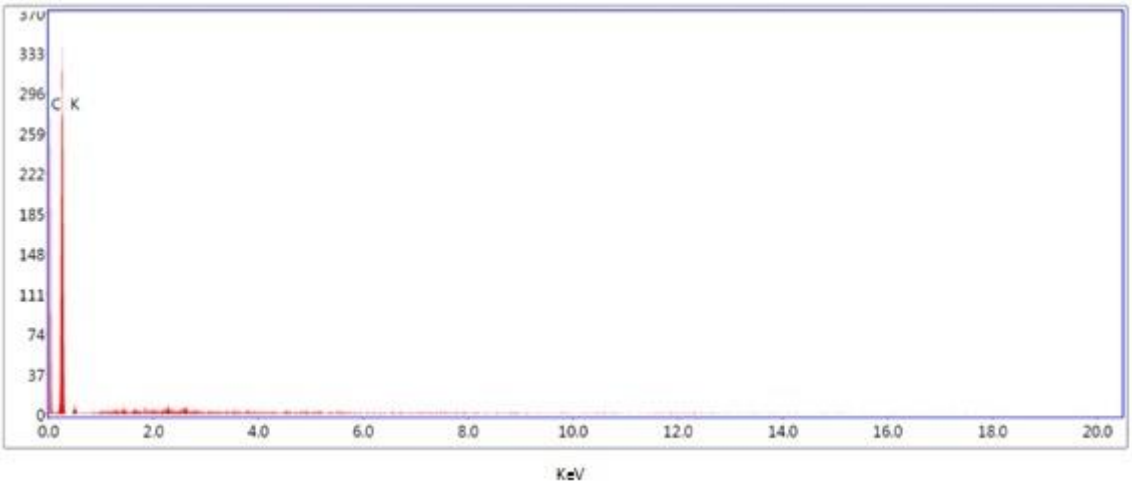


Figura 12. Espectro EDX de la muestra CM-S-20P.

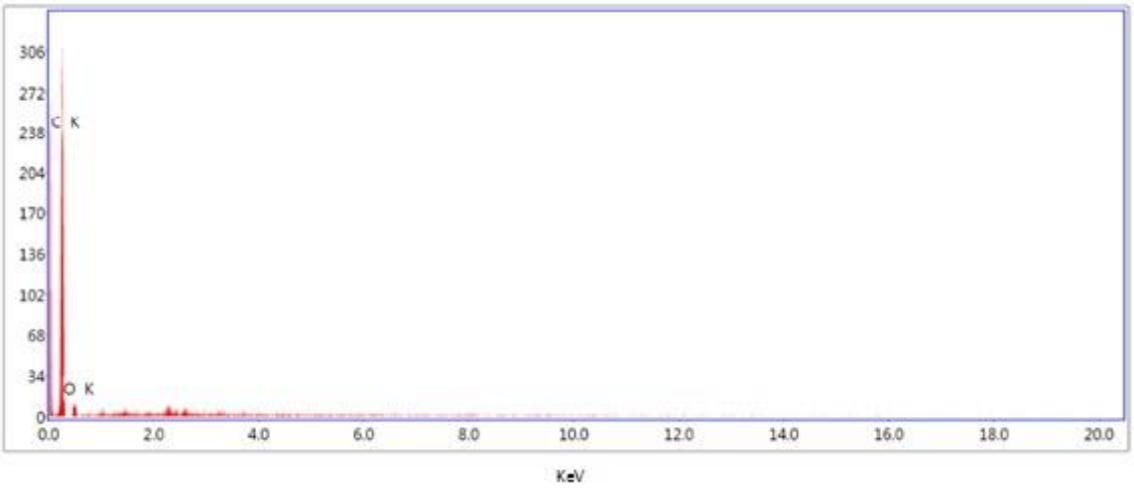


Figura 13. Espectro EDX de la muestra CM-S-40P.

Anexo 4

4.1 Influencia del pH en la adsorción de Cd (II)

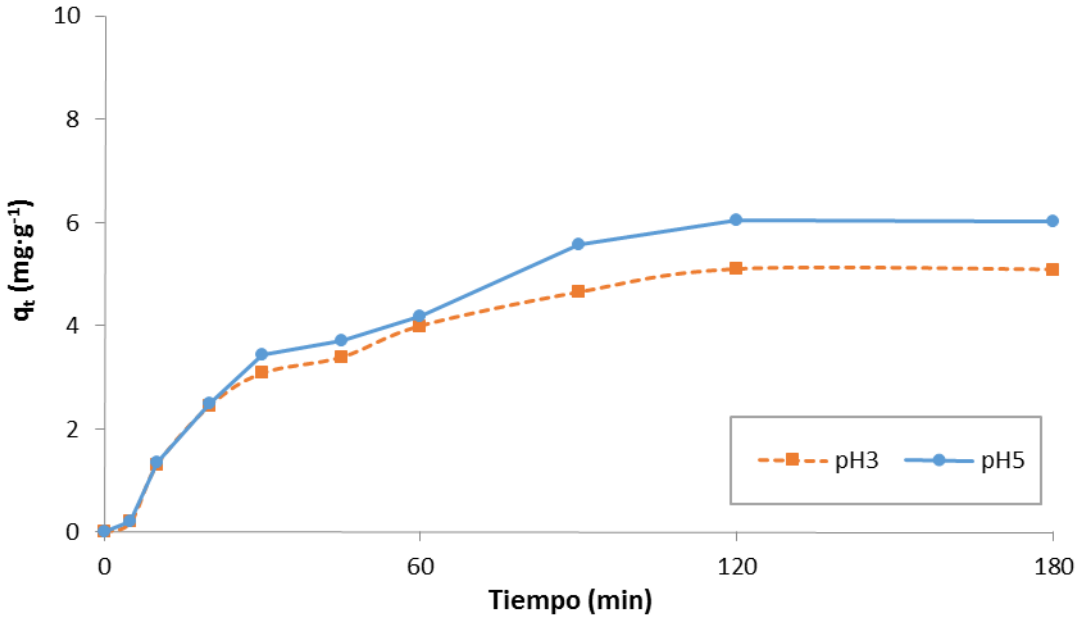


Figura 1. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CM-A1-5M, a pH 3 y pH 5.

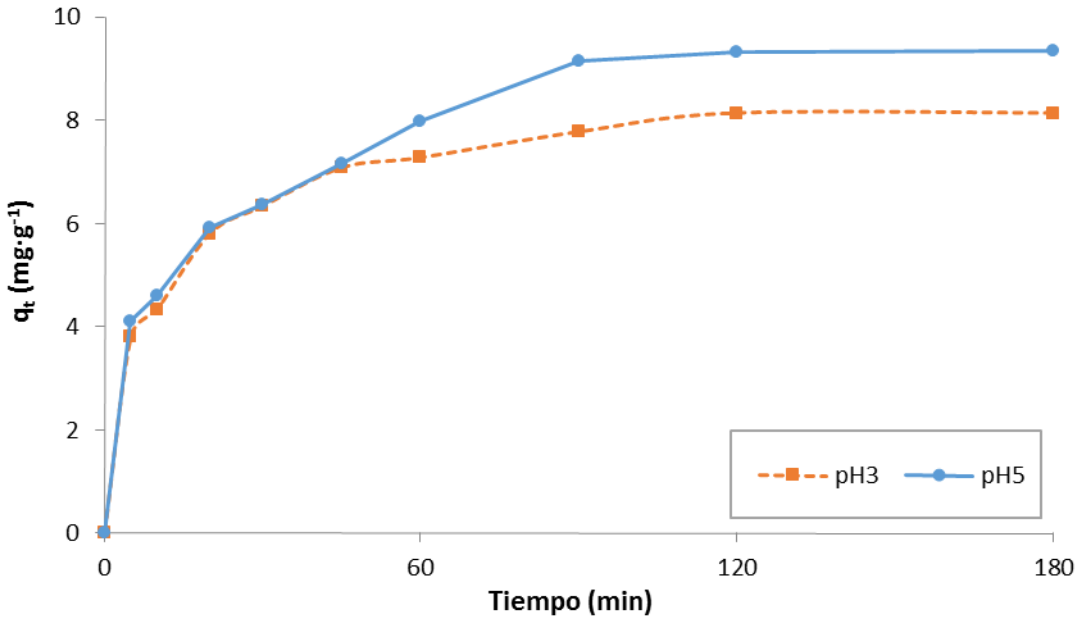


Figura 2. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CM-A2-5M, a pH 3 y pH 5.

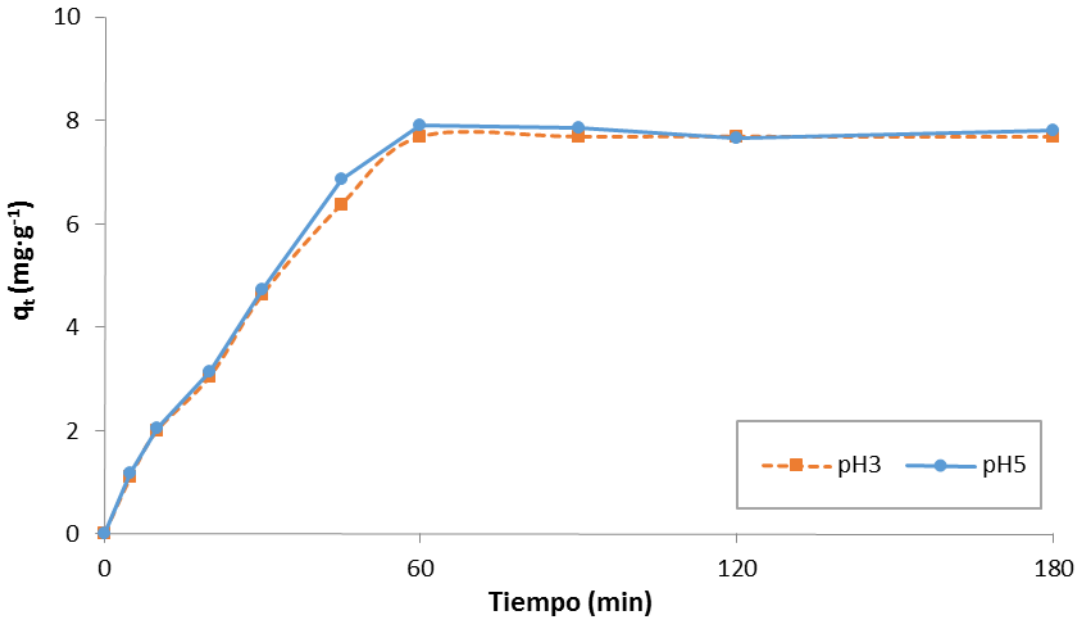


Figura 3. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CM-B-5M, a pH 3 y pH 5.

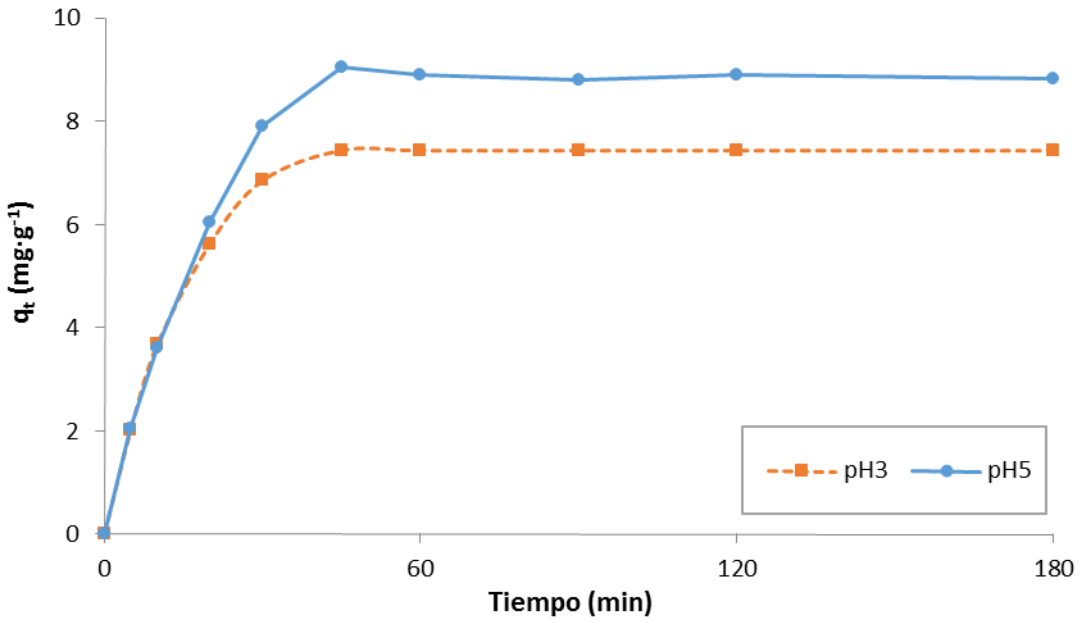


Figura 4. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CM-HO-30P, a pH 3 y pH 5.

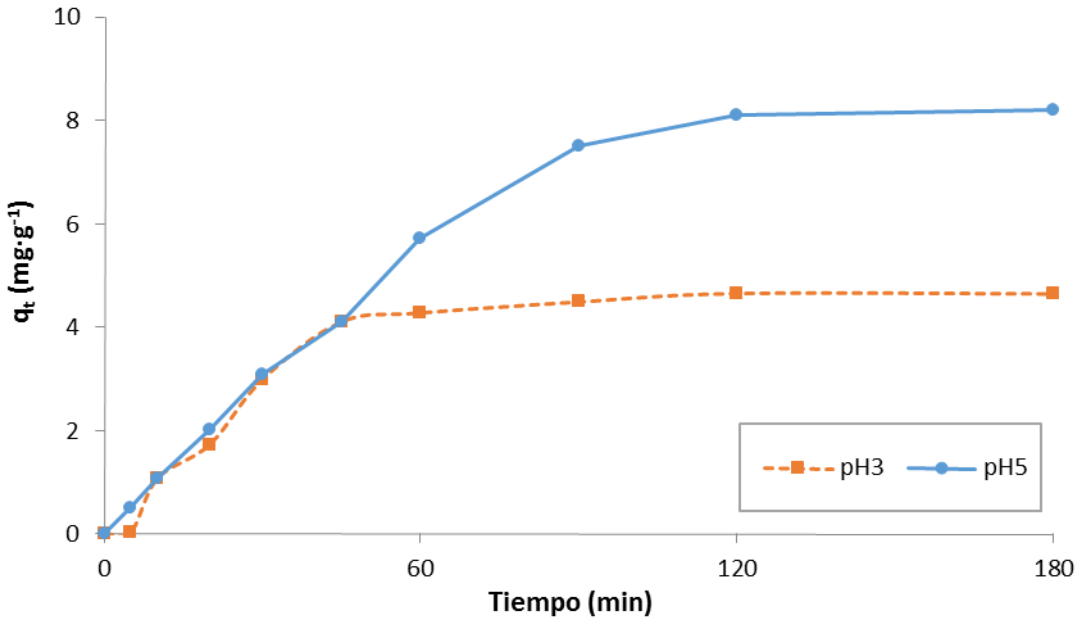


Figura 5. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CM-S-40P, a pH 3 y pH 5.

4.2 Influencia del pH en la adsorción del Cr (III)

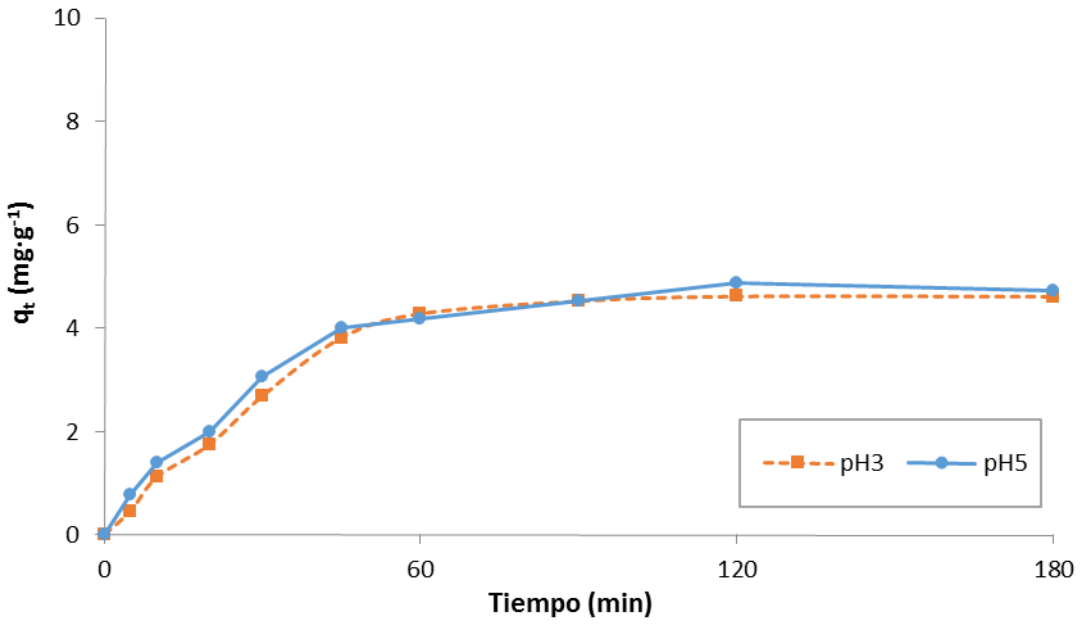


Figura 6. Cinética de adsorción de Cr (III) de la muestra CM-A1-5M, a pH 3 y pH 5.

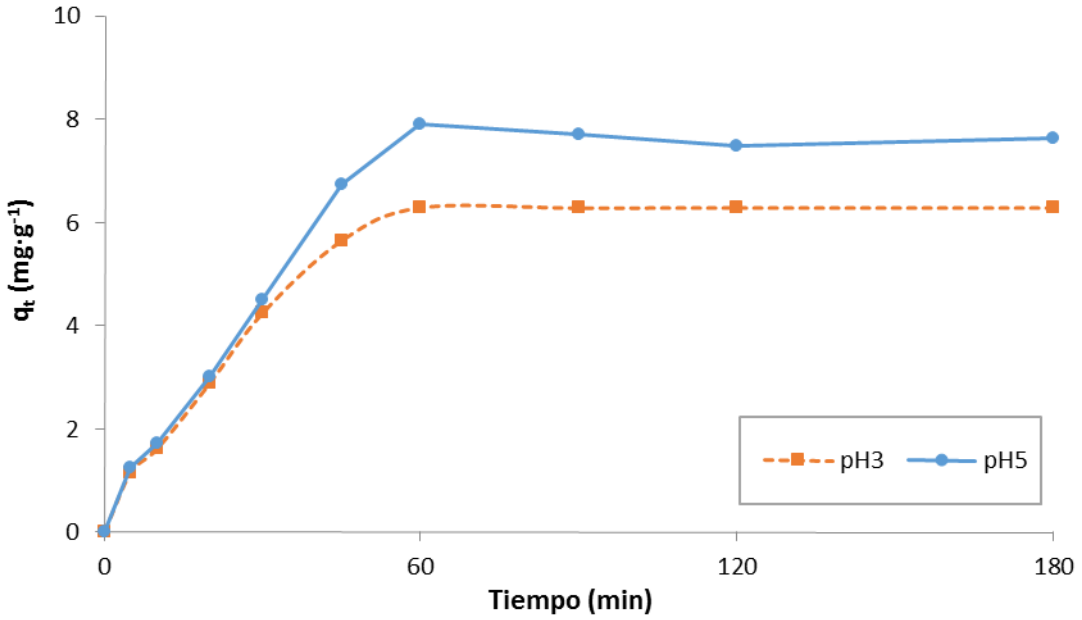


Figura 7. Cinética de adsorción de Cr (III) de la muestra CM-A2-5M, a pH 3 y pH 5.

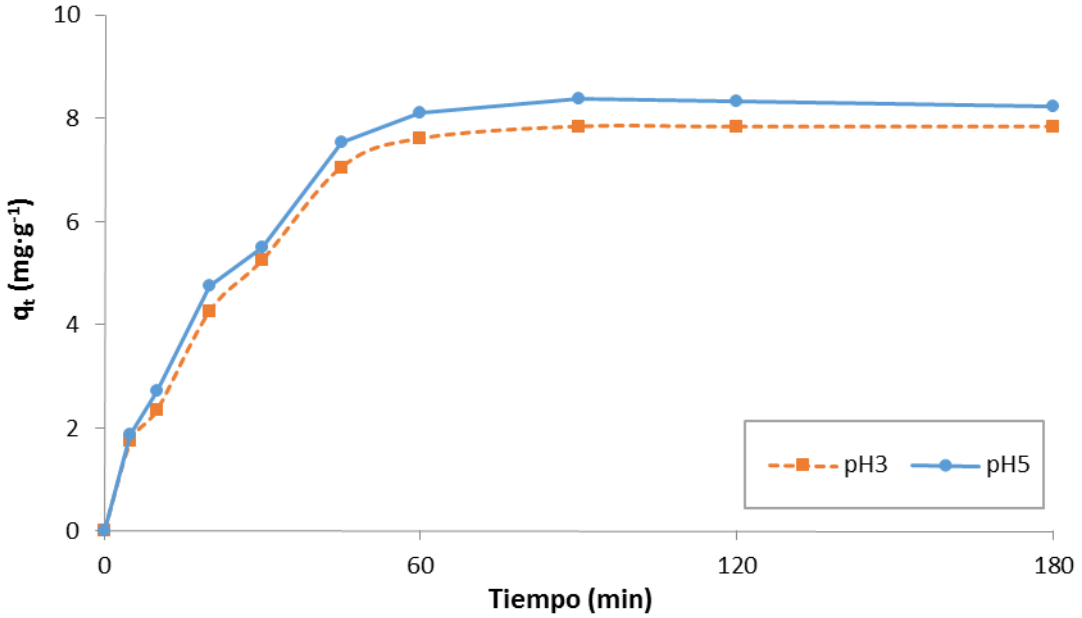


Figura 8. Cinética de adsorción de Cr (III) de la muestra CM-B-5M, a pH 3 y pH 5.

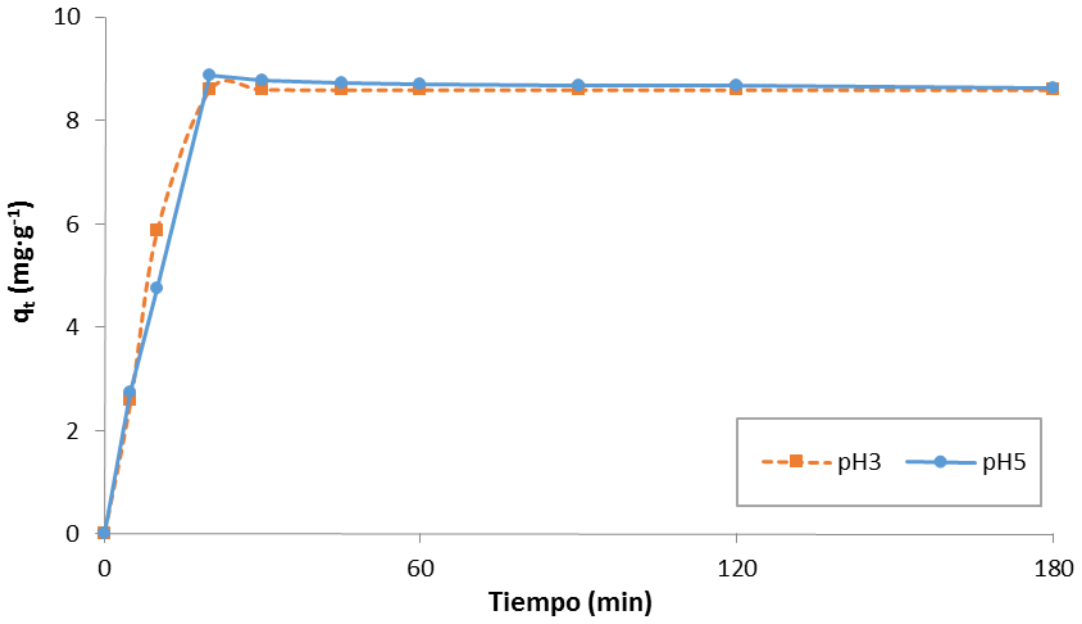


Figura 9. Cinética de adsorción de Cr (III) de la muestra CM-HO-30P, a pH 3 y pH 5.

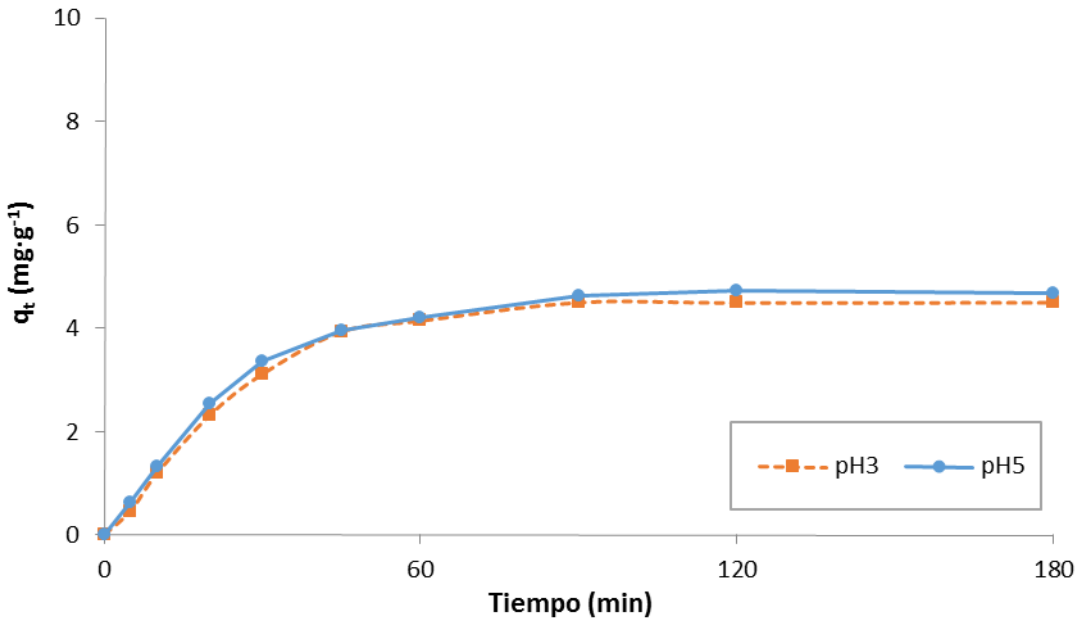


Figura 10. Cinética de adsorción de Cr (III) de la muestra CM-S-40P, a pH 3 y pH 5.

Anexo 5

5.1 Influencia de la temperatura en la adsorción del Cd (II)

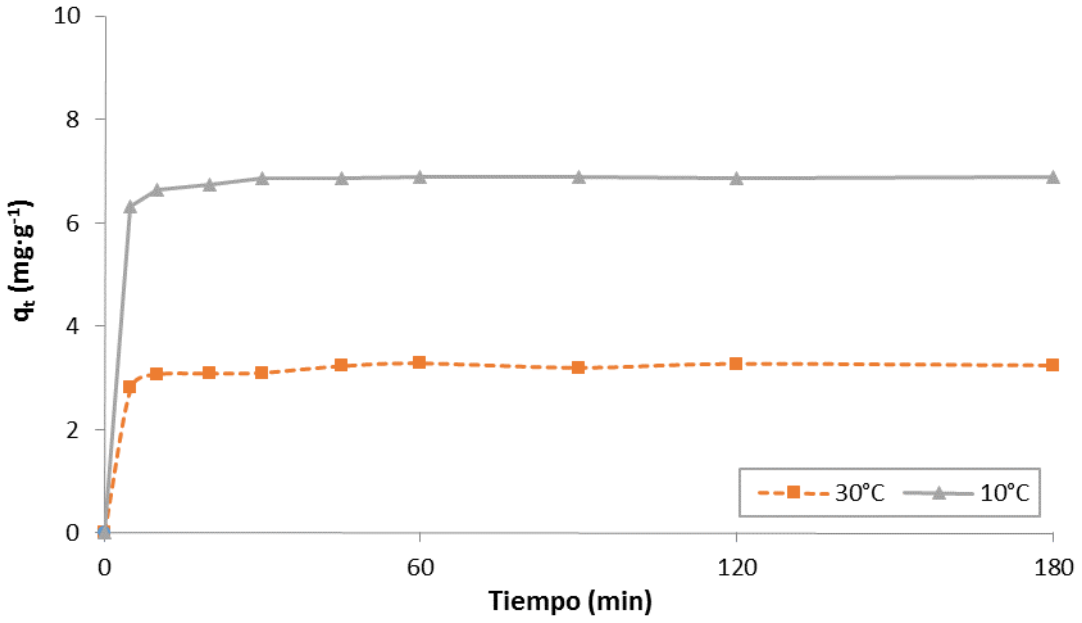


Figura 1. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CM-A1-5M, a temperaturas de 10 °C y 30 °C.

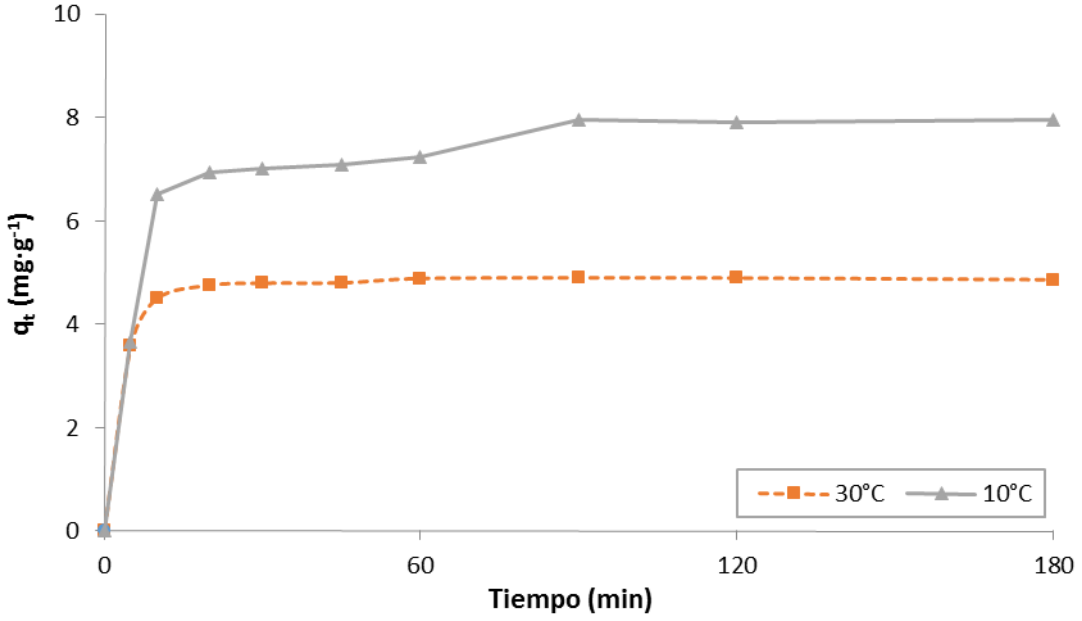


Figura 2. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CM-A2-5M, a temperaturas de 10 °C y 30 °C.

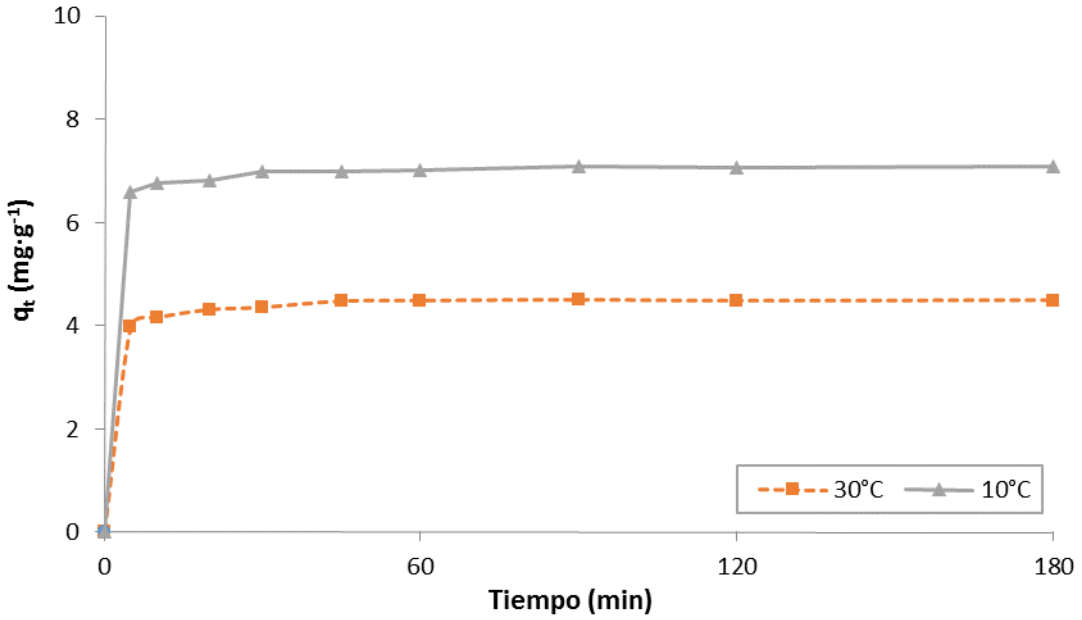


Figura 3. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CM-B-5M, a temperaturas de 10 °C y 30 °C.

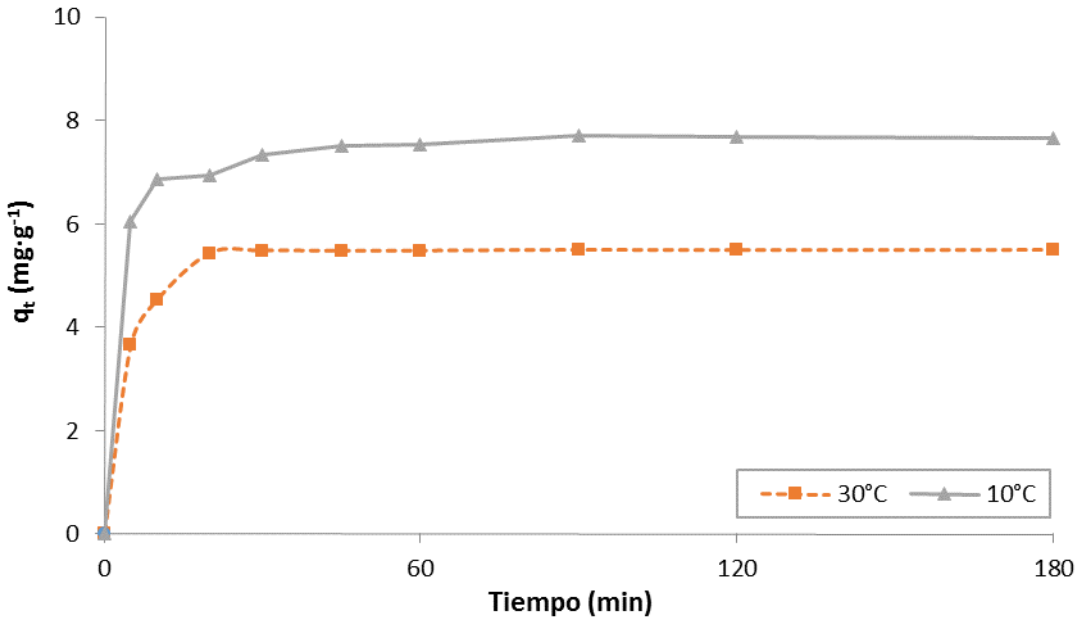


Figura 4. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CM-HO-30P, a temperaturas de 10 °C y 30 °C.

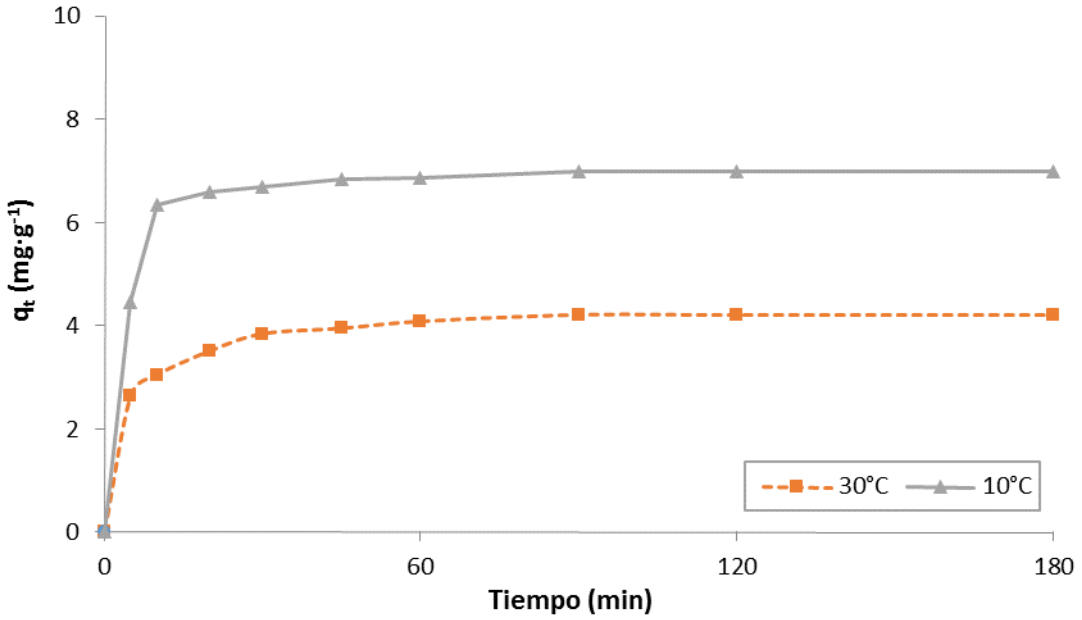


Figura 5. Cinética de adsorción de Cd (II) de la muestra CM-S-40P, a temperaturas de 10 °C y 30 °C.

5.2 Influencia de la temperatura en la adsorción del Cr (III)

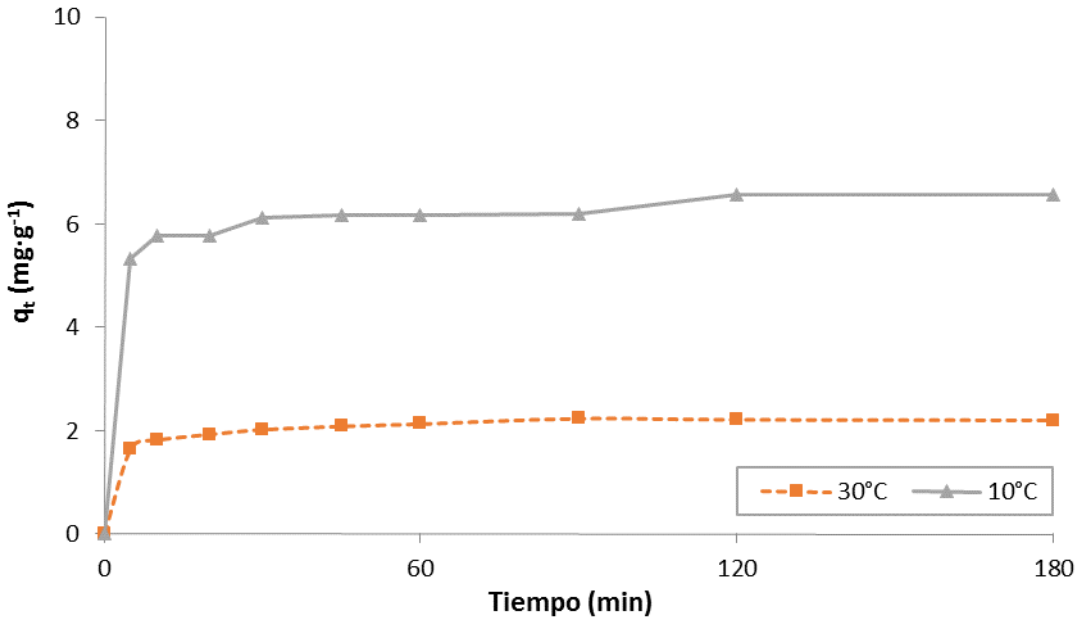


Figura 6. Cinética de adsorción de Cr (III) de la muestra CM-A1-5M, a temperaturas de 10 °C y 30 °C.

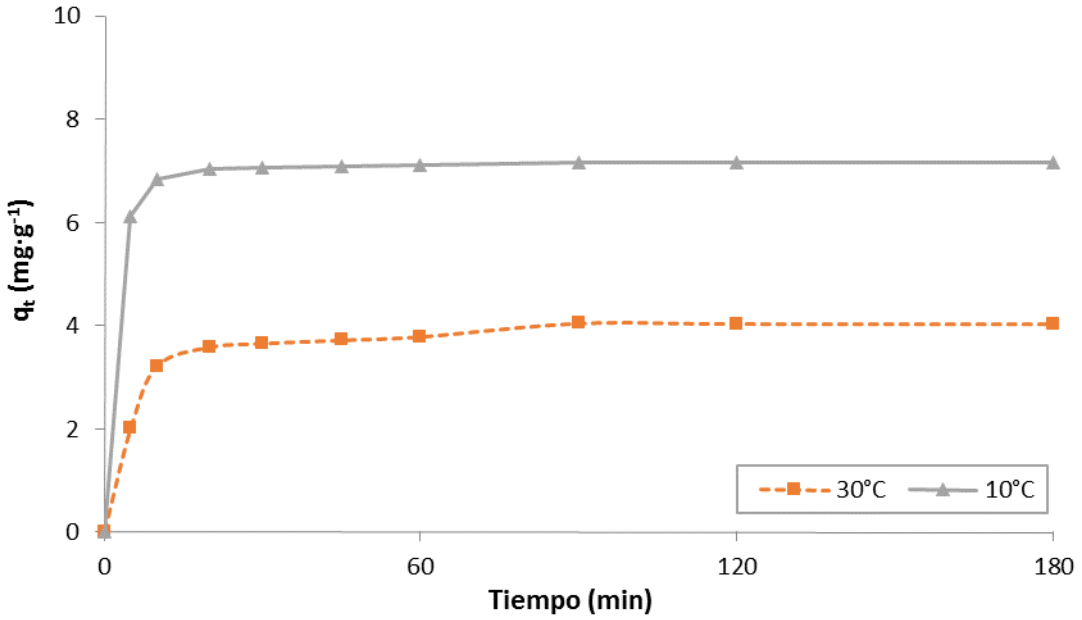


Figura 7. Cinética de adsorción de Cr (III) de la muestra CM-A2-5M, a temperaturas de 10 °C y 30 °C.

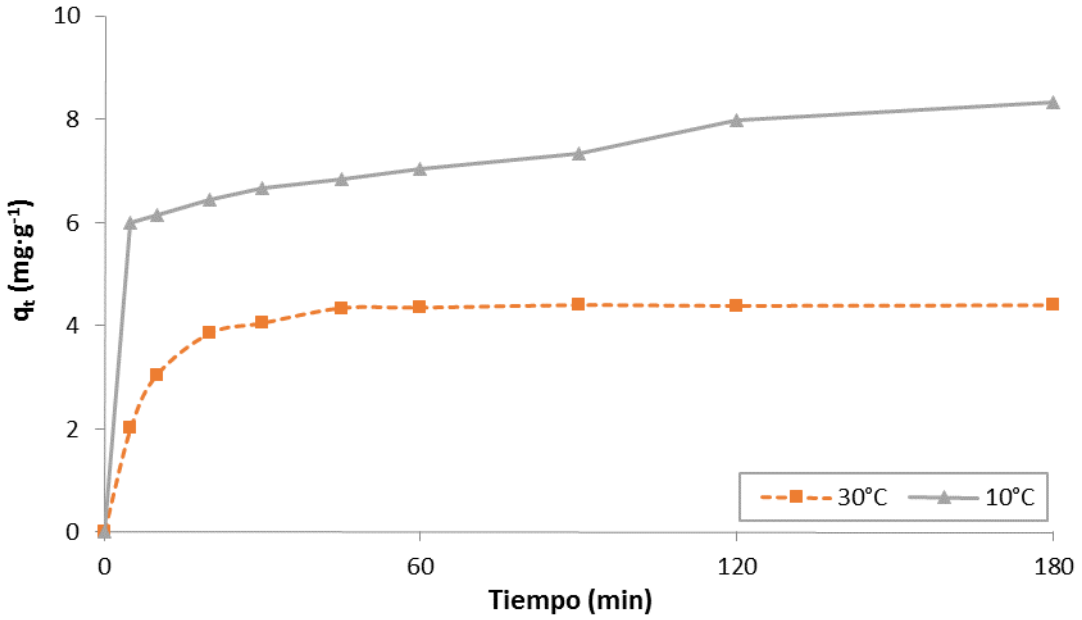


Figura 8. Cinética de adsorción de Cr (III) de la muestra CM-B-5M, a temperaturas de 10 °C y 30 °C.

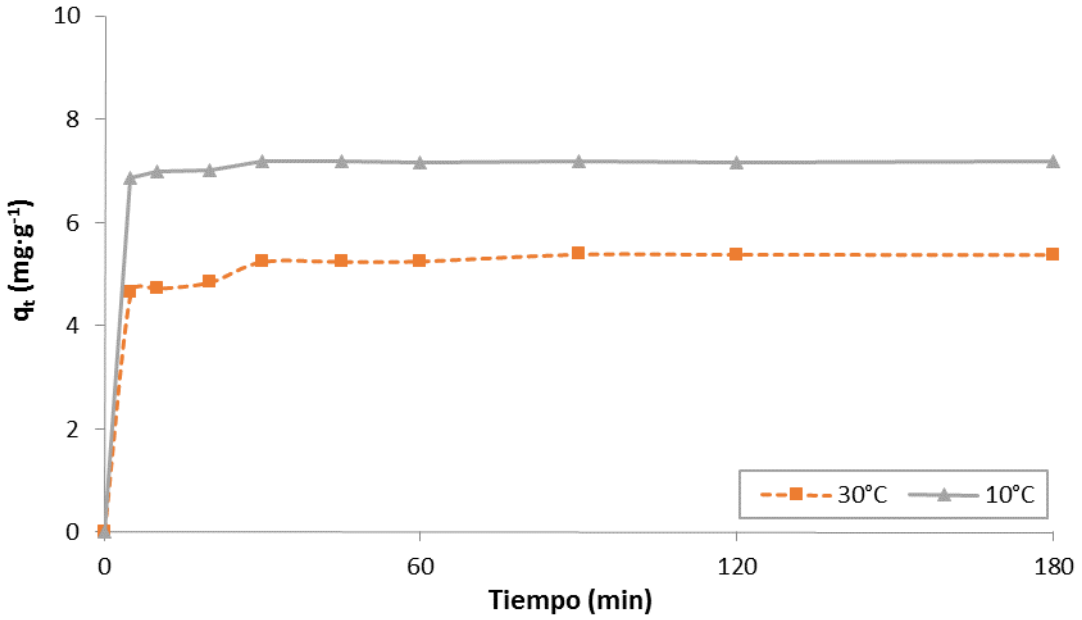


Figura 9. Cinética de adsorción de Cr (III) de la muestra CM-HO-30P, a temperaturas de 10 °C y 30 °C.

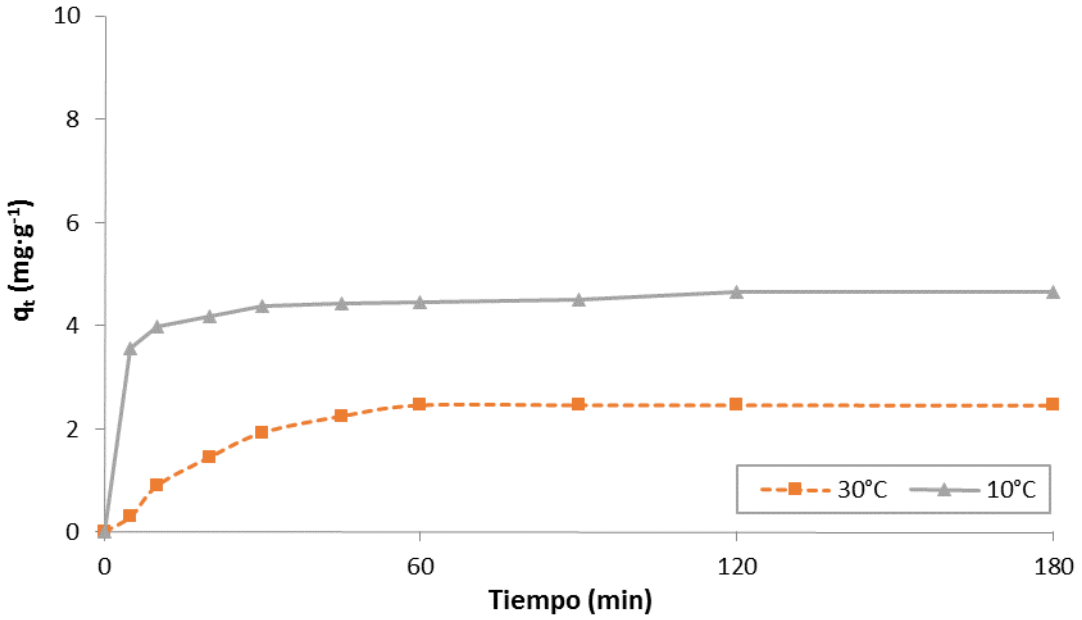


Figura 10. Cinética de adsorción de Cr (III) de la muestra CM-S-40P, a temperaturas de 10 °C y 30 °C.

Anexo 6

Cinética de adsorción de 4-nitrofenol con los carbones en presencia y ausencia de funcionalización

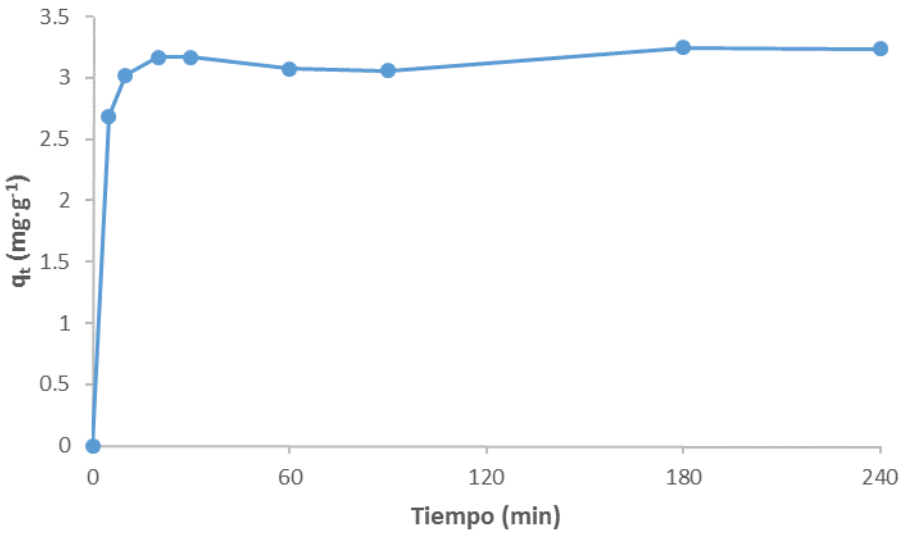


Figura 1. Cinética experimental de adsorción de 4-nitrofenol usando la muestra CC.

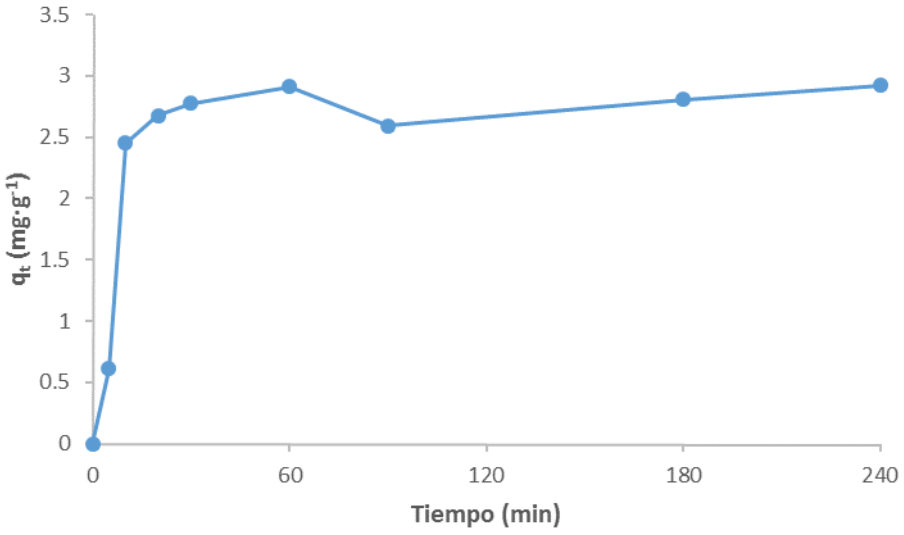


Figura 2. Cinética experimental de adsorción de 4-nitrofenol usando la muestra CM-A1-5M.

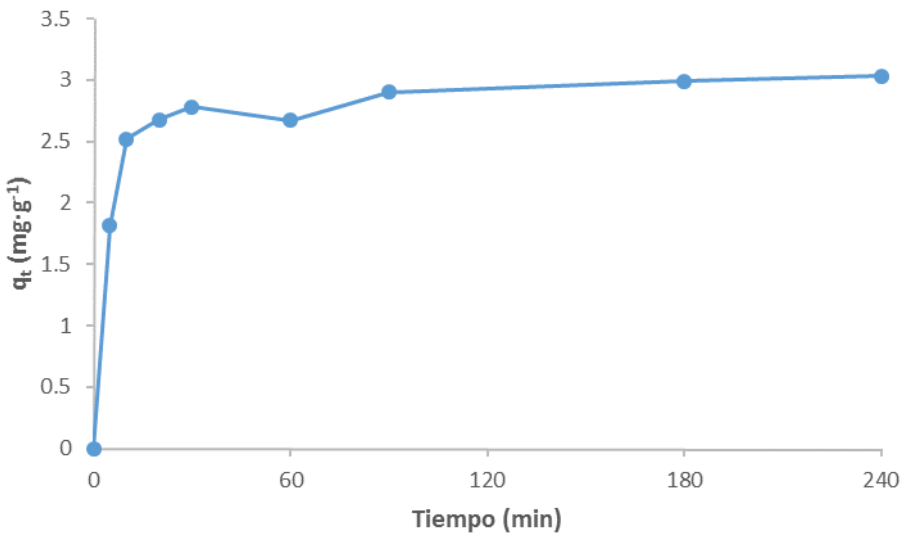


Figura 3. Cinética experimental de adsorción de 4-nitrofenol usando la muestra CM-A2-5M.

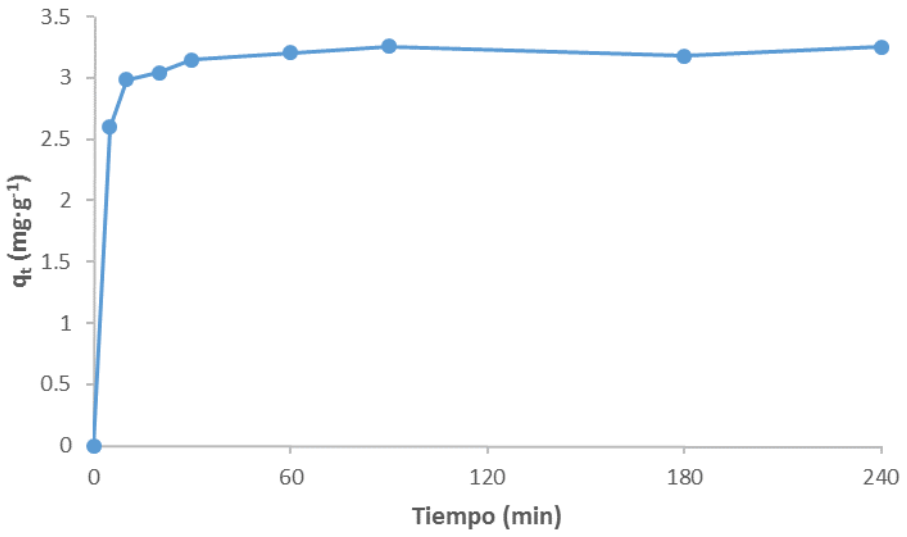


Figura 4. Cinética experimental de adsorción de 4-nitrofenol usando la muestra CM-B-5M.

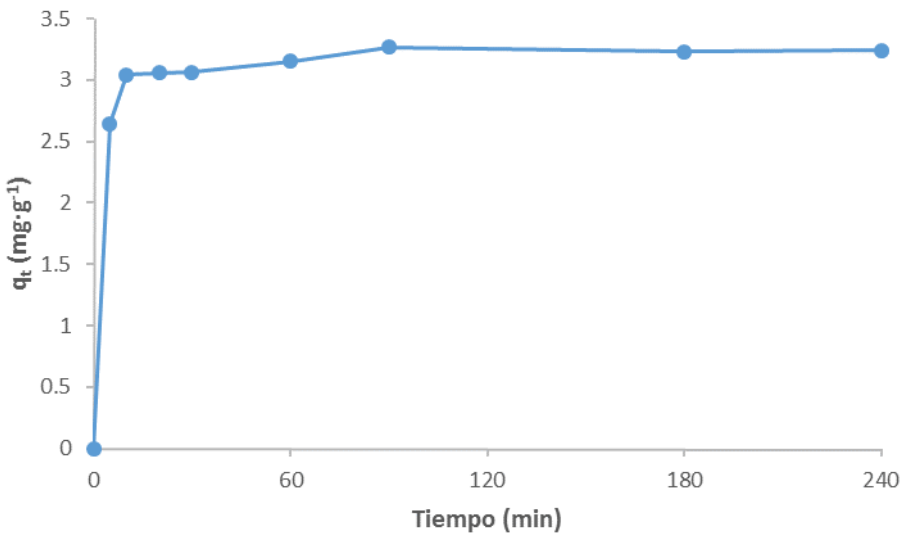


Figura 5. Cinética experimental de adsorción de 4-nitrofenol usando la muestra CM-HO-30P.

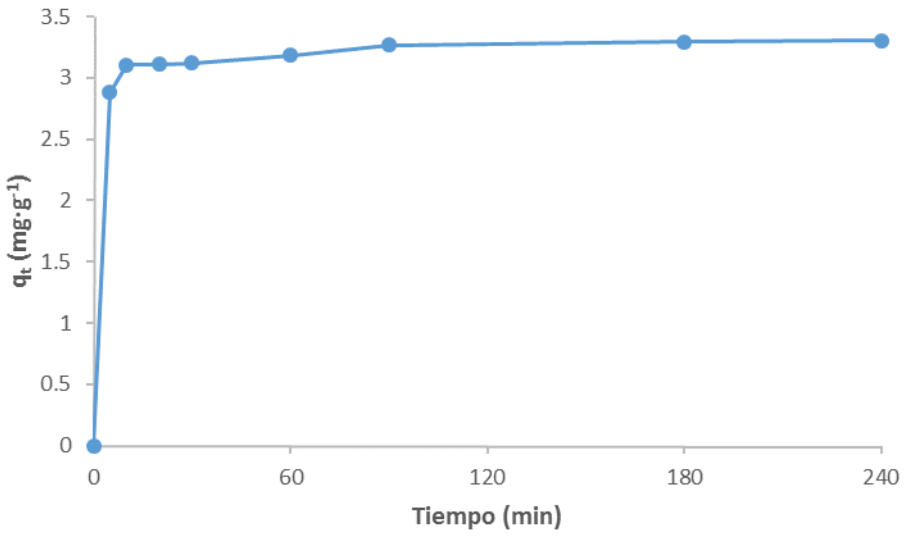


Figura 6. Cinética experimental de adsorción de 4-nitrofenol usando la muestra CM-S-40P.