

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ADSORCIÓN EN MULTIETAPAS DE METALES PESADOS DE EFLUENTES

ACUOSOS POR CARBÓN ACTIVADO

Por

JUAN ROBERTO ELIZONDO MIRELES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Procesos Sustentables**

Enero, 2009

**ADSORCIÓN EN MULTITAPAS DE METALES PESADOS DE EFLUENTES
ACUOSOS POR CARBÓN ACTIVADO**

Aprobación de la tesis

Dr. Eduardo Soto Regalado
Asesor de la Tesis

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova
Coasesor de la Tesis

**ADSORCIÓN EN MULTIETAPAS DE METALES PESADOS DE EFLUENTES
ACUOSOS POR CARBÓN ACTIVADO**

Aprobación de la tesis

Dr. Eduardo Soto Regalado
Asesor de la Tesis

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova
Evaluador de la Tesis

Dr. José Ángel Loredo Medrano
Evaluador de la Tesis

Dra. Ma. Teresa Garza González
Sub- Directora de Estudios de Postgrado

AGRADECIMIENTOS

A Dios, sin cuya voluntad, nada sucede.

En el culminar de este trabajo, es mi intención agradecer al Dr. Eduardo Soto Regalado, director de este trabajo, ya que con su paciencia, conocimientos y ánimo, me dirigió hasta llegar a la meta.

Asimismo al Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova, coasesor de la tesis, que también durante todo este trayecto me apoyó con su experiencia y buen ánimo.

Al LQI Roberto Espinosa Saldívar, Gerente del Laboratorio de Desarrollo y Servicio Técnico de PYOSA Inorgánicos, y a la MC. Miriam Montante Leal, que me permitieron hacer algunas pruebas y usar los equipos que se encuentran en los laboratorios que están bajo su responsabilidad, sobre todo el equipo de absorción atómica.

Al Sr. J. Santos Gámez Granados, que con mas de 30 años de experiencia en el análisis cuantitativo, me apoyó en hacer los análisis de los experimentos.

También es justo agradecer al Dr. Roberto Leyva Ramos, que me suministró algunos de sus artículos, que fueron de gran ayuda como referencia, sobre todo en el punto del pH idóneo para la remoción de Zn en el experimento multietapas.

A todos mis maestros, que nos los menciono por temor a dejar de hacerlo con alguno de ellos, que durante estos cuatro años me guiaron y enseñaron a pensar y actuar de una manera científica.

DEDICATORIA

A mi esposa Aurora, la compañera de mi vida, cuyo apoyo fue imprescindible para concluir esta meta.

A mi hijo Roberto, que me cambió la vida durante este trayecto de mi existencia y fue y es fuente de fuerza para vencer mis obstáculos.

A mis padres, Roberto y Artemisa, que me han guiado siempre por el camino del trabajo, la dedicación, la perseverancia; él de un tiempo para acá desde algún lugar y ella siempre cerca de mí.

A mi hermana Reyna, a mis sobrinas Graciélita y Valeria, a mis suegros, Doña Nena y Don Genaro y a mi cuñada Alma, que me han tratado como a un hijo y hermano.

RESUMEN

Juan Roberto Elizondo Mireles **Fecha de Graduación: Enero, 2009**

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **ADSORCIÓN EN MULTITAPAS DE METALES PESADOS DE EFLUENTES ACUOSOS POR CARBÓN ACTIVADO.**

Número de páginas: 172

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: En el área metropolitana de Monterrey se localizan una gran cantidad de industrias del ramo metal-mecánico, entre las que se encuentran las que se dedican al recubrimiento por medio de cromado o galvanizado. En este tipo de industria, los efluentes contienen cromo y zinc, respectivamente, los cuales son altamente contaminantes. En los procesos de adsorción para la eliminación de contaminantes, la capacidad de adsorción está comprometida con el porcentaje de remoción. En este trabajo se estudió la adsorción de estos metales por medio de carbón activado en multietapas con el fin de aumentar la remoción en relación a un proceso de adsorción de una sola etapa, con la misma cantidad de adsorbente en efluentes simulados con 150 mg/L de Zn(II) y 100 mg/L de Cr(VI).

Contribuciones y Conclusiones: Con los resultados de este trabajo se puede concluir que es factible la realización de la adsorción de Cr(VI) y Zn(II) en forma simultánea por medio de carbón activado en multietapas, logrando ahorros en el consumo de material adsorbente del 30% para el Cr (VI) y de 50% para el Zn(II). Asimismo es posible dejar al Cr(VI) en concentraciones menores a 1 mg/L y al Zn(II) abajo de 10 mg/L, lo cual permite cumplir con las normas oficiales mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-001-SEMARNAT-1996, lo cual en una sola etapa no sería posible lograr, usando la misma cantidad de adsorbente. Los datos experimentales se ajustan a una cinética de pseudo segundo orden. Se determinaron los parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke, siendo éste último el modelo al que mejor se ajustan los datos experimentales. Se calcularon los parámetros termodinámicos ΔH , ΔG y ΔS , demostrándose que la remoción de ambos metales es endotérmica (Cr 3,43 kJ/mol y Zn 36,08 kJ/mol) y espontánea (Cr, de -0,11 a -0,47 kJ/mol y Zn, de -0,79 a -4.45 kJ/mol en las tres temperaturas) para ambos casos. Se logró la regeneración del adsorbente por medio de tratamiento ácido, sin embargo, hubo disminución en el poder adsorbente.

FIRMA DEL ASESOR: Dr. Eduardo Soto Regalado

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Los metales pesados en la biosfera	3
1.3 Metales pesados en el suelo y subsuelo	6
1.4 Metales pesados en el agua	11
1.4.1 Movilidad de metales en el agua en el medio ambiente.....	13
1.4.2 Comportamiento general de metales disueltos en agua	13
1.4.3 Reacciones de hidrólisis.....	14
1.4.4 Metales hidratados como ácidos	15
1.4.5 Influencia del potencial de óxido-reducción en la solubilidad de metales	16
1.4.6 Metales sensibles a cambios en el potencial de óxido-reducción: Cr(III), Cu(II), Hg(II), Fe(III), Mn(IV).....	16
1.4.7 Metales insensibles a cambios en el potencial de óxido-reducción: Cd(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II).....	17
1.5 Toxicidad de metales pesados.....	18
1.6 Descripción del Proyecto	20
1.6.1 Importancia del proyecto.....	20
1.6.2 Multietapas.....	22
1.6.3 Justificación	26
1.6.4 Hipótesis.....	26
1.6.5 Objetivo general.....	26
1.6.6 Objetivos específicos	27
1.6.7 Objeto de estudio.....	27
1.6.8 Metas	27
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 Cromo y zinc	29
2.2 El adsorbente.....	32
2.3 Mecanismos de adsorción	37

2.3.1	Especiación del cromo	37
2.3.2	Mecanismo de adsorción del Cr(VI)	38
2.4	Tratamiento de aguas y aguas residuales, generalidades	41
2.5	Procesos unitarios	43
2.5.1	Coagulación y floculación	43
2.5.2	Electrocoagulación y electrofloculación	44
2.5.3	Precipitación química	46
2.5.4	Bioprecipitación	49
2.5.5	Intercambio iónico	50
2.5.6	Ultrafiltración y Microfiltración	52
2.5.7	Reducción	54
2.5.8	Biosorción	56
2.5.9	Acomplejamiento	57
2.5.10	Barreras reactivas permeables	58
2.5.11	Extracción	59
2.5.12	Separación magnética	60
2.5.13	Radiación ionizante	61
2.5.14	Adsorción	62
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	69
3.1	Etapas del trabajo	69
3.2	Soluciones y reactivos usados	70
3.3	Adsorbente	72
3.4	Equipos e instrumentos	72
3.5	Caracterización del adsorbente	76
3.5.1	Determinación del punto de carga cero	76
3.5.2	Concentración de sitios ácidos y básicos	79
3.5.3	Capacidad de intercambio catiónico	82
3.5.4	Análisis de FTIR	84
3.5.5	Área superficial	85
3.5.6	Tamaño de partícula del adsorbente	87
3.6	Pruebas experimentales	88
3.6.1	Preparación de las muestras para análisis	88
3.6.2	Medición de metales por espectroscopia de absorción atómica	88
3.6.3	Condiciones experimentales para las pruebas de adsorción	90
3.6.4	Diseños de experimentos	91
3.6.5	Cinéticas de adsorción	93
3.6.6	Isotermas de adsorción	97
3.6.7	Análisis termodinámico	100
3.6.8	Experimentos multietapas	101
3.6.9	Desorción	102
3.7	Manejo de residuos y su disposición final	104

4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	105
4.1	Caracterización del adsorbente	105
4.1.1	Determinación del punto de carga cero.....	105
4.1.2	Concentración de sitios ácidos y básicos	108
4.1.3	Capacidad de intercambio catiónico	110
4.1.4	Área superficial y distribución de poros	110
4.1.5	Análisis de FTIR	112
4.1.6	Medición de tamaño de partícula del adsorbente.....	114
4.2	Remoción de cromo y zinc.....	114
4.2.1	Experimentos preliminares	114
4.2.2	Diseños de experimentos	115
4.2.3	Cinéticas de adsorción.....	120
4.2.4	Mecanismo de adsorción de Cr	124
4.2.5	Mecanismo de adsorción del Zn	125
4.2.6	Isotermas de adsorción.....	125
4.2.7	Análisis termodinámico	128
4.2.8	Experimentos multietapas	130
4.2.9	Desorción	136
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	138
5.1	Conclusiones	138
5.2	Recomendaciones.....	142
	REFERENCIAS	144
	APÉNDICES.....	155
	APÉNDICE A.- REPORTE DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN.....	156
	APÉNDICE B.- DATOS EXPERIMENTALES DE PCC	159
	APÉNDICE C.- AJUSTE DE DATOS DE PCC USANDO EL SOLVER.....	161
	APÉNDICE D.- PARÁMETROS PARA EL CÁLCULO DE LA CARGA SUPERFICIAL	164
	APÉNDICE E.- CURVAS DE TITULACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS Y DE PRIMERA DERIVADA.....	166

APÉNDICE F.- MEDICIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA	169
APÉNDICE G.- RESULTADOS DE PORCENTAJE DE REMOCIÓN VS. TIEMPO.....	171

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Distribución del agua en el planeta.	1
2. Niveles permitidos para Cr(VI) y Zn(II), según la USEPA.	21
3. Materiales precursores para producir carbón activado comercial.	33
4. Clasificación de poros por tamaño, de acuerdo a la IUPAC.	35
5. Preparación de soluciones de trabajo para la curva de calibración.	71
6. Preparación de soluciones para determinación del PCC.	78
7. Condiciones instrumentales para el análisis de Cr(VI) y Zn(II) por absorción atómica.	89
8. Variables y niveles de los diseños de experimentos.	92
9. Matriz de contrastes de experimentos.	92
10. Parámetros para el cálculo de sitios ácidos.	109
11. Resultados de efectos de variables.	116
12. Condiciones para experimentos de cinéticas de adsorción.	120
13. Resultados de análisis de correlación para cada uno de los modelos cinéticos.	121
14. Constantes de los tres modelos y evaluación de los mismos.	127
15. Resultados de determinación de parámetros termodinámicos del cromo y zinc.	129
16. Resultados de experimentos multietapas dividiendo el adsorbente en	

porciones iguales y diferentes.	130
17. Resultados de los experimentos multietapas.	133
18. Resultados de desorción con diferentes ácidos.	136
19. Resultados de reuso de carbón recuperado.	137

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Influencia del pH en la Solubilidad de los Metales.	15
2. Capacidad de Adsorción y Remoción de Metal Pesado vs. Cantidad de Adsorbente.	23
3. Representación Gráfica en dos Etapas en un Proceso de Adsorción.	25
4. Especiación en Función del pH del Cr(VI).	38
5. Representación Esquemática de los Principales Grupos Superficiales que pueden Encontrarse en un Carbón.	39
6. Agitadores Orbitales donde se Llevaron a cabo Experimentos de Adsorción.	73
7. Malvern Mastersizer 2000 E y Accesorio Hydro 2000MU.	74
8. Equipo para Determinación Área Superficial y Distribución de Tamaño de Poro.	75
9. Equipo de Infrarrojo para la Determinación de Grupos Superficiales.	76
10. Estructuras de los Grupos que Comúnmente se Encuentran en la Superficie de los Carbones.	80
11. Volumen de Solución Valorada Utilizada en la Medición de pH Finales de Adsorbente y Blanco.	106
12. Punto de Carga Cero en el Carbón.	108
13. Pruebas de Adsorción y Desorción de N ₂ en el Carbón Activado.	111
14. Distribución de Tamaño de Poro.	112
15. Espectro de FTIR del Adsorbente Empleado.	113

16. Distribución de Tamaño de Partícula y Promedio del Adsorbente.	114
17. Resultados de Remoción para Cr(VI) y Zn(II) en los Diseños de Experimentos.	116
18. Efectos del pH en la Remoción de Cr(VI) y Zn(II).	117
19. Efecto de la Velocidad de Agitación en la Remoción de Cromo.	117
20. Efecto de la Relación de Adsorbente por Volumen de Solución en la Remoción de Cromo y Zinc.	118
21. Efecto de la Interacción Velocidad de Agitación y el pH en la Remoción de Cromo.	118
22. Efecto de la Interacción Relación Adsorbente por Volumen de Solución en la Remoción de Cromo y el pH.	119
23. Resultados de Cinéticas de Adsorción.	121
24. Isotermas de Adsorción de Cr(VI) y Zn(II) a 30, 45 y 60°C.	126
25. Determinación de Parámetros Termodinámicos a Partir de la Constante de Equilibrio y la Temperatura.	129
26. Cambio en el Nivel de Remoción a Medida que Avanzan las Etapas.	131
27. Diferencia en cantidad de adsorbente en multietapas vs. unietapa.	132

NOMENCLATURA

°C	Grado Celsius
%	Porcentaje
Å	Ángstrom
μL	Microlitros
π	Pi
ads	Adsorbente
BET	Braunauer, Emmett y Teller
bco.	Blanco
C	Concentración
CA	Carbón activado
Cr	Cromo
<i>d</i>	Diámetro
E°	Potencial estándar de semicelda
Ec.	Ecuación
EPT	Elementos potencialmente peligrosos
eq	Equivalentes
<i>et al.</i>	Y colaboradores
EU, EUA	Estados Unidos de América

g	Gramo
Exp.	Experimento
FTIR	Espectroscopia de IR con transformada de Fourier
h	Horas
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
kg	Kilogramo
kJ	KiloJoule
L	Litro
ln	Logaritmo natural
m ²	Metro cuadrado
mA	Miliamperes
meq	Miliequivalentes
mg	Miligramo
min	Minutos
μm	Micrómetros
mL	Mililitro
K	Grados Kelvin
N	Concentración normal
nm	Nanómetro
NOM	Norma Oficial Mexicana
PCC, PZC	Punto de carga cero
pH	Potencial del ión hidrógeno
pm	Picómetro

pp.	páginas
q	Capacidad de adsorción
QP	Químicamente puro
R	Coefficiente de correlación
Ra	Relación masa adsorbente por volumen de solución
RfC	Concentración de referencia
RfD	Dosis oral de referencia
rpm	Revoluciones por minuto
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
t	Tiempo
Tons., TM	Tonelada métrica
USEPA	US Environmental Protection Agency
V	Volts
Va	Velocidad de agitación
VOC	Compuestos orgánicos volátiles
x	Interacción
X _{Zn}	Cantidad de zinc
Zn	Zinc

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

El agua ha sido siempre y será un recurso indispensable para la vida, no solo la humana, sino en general para cualquier organismo.

El volumen de agua en nuestro planeta se estima en unos 1 460 millones de kilómetros cúbicos. En la tabla 1 se aprecia que un porcentaje muy pequeño de la distribución global del agua, corresponde a la que es apta para el consumo humano.

TABLA 1.

DISTRIBUCIÓN DEL AGUA EN EL PLANETA [1]

	Volumen, km ³	Porcentaje
En los océanos y los mares	1 370 000 000	93,8356%
En la corteza terrestre	60 000 000	4,1096%
En los glaciares y nieves perpetuas	29 170 000	1,9979%
En los lagos	750 000	0,0514%
En la humedad del suelo	65 000	0,0045%
En el vapor atmosférico	14 000	0,0010%
En los ríos	1 000	0,0001%
TOTAL	1 460 000 000	

Cada vez más, esos recursos hídricos van pasando del renglón del disponible al de no disponible, dada la contaminación que se da hoy en día. Las aguas contaminadas pueden restaurarse a una condición de reuso, para cual es necesario identificar cuál es el

daño y así dar al agua el tratamiento adecuado para la eliminación de cada una de las características indeseables según el destino que se pretenda dar.

Los metales pesados, contaminantes recurrentes en aguas de efluentes industriales, son difíciles de tratar en las plantas convencionales que existen en el país, por lo tanto, los trabajos realizados en el campo de la eliminación de metales pesados son muy importantes para aumentar el acervo y las alternativas en el ámbito del tratamiento de aguas residuales. [1]

Dentro de los procesos para tratar estos contaminantes se encuentra la adsorción con carbón activado que al realizarla en multietapas, redundará en un ahorro en el adsorbente, mejorando la factibilidad económica del proceso.

En la ciudad de Monterrey, una de las principales industrias es la metal-mecánica, ya que es cuna de las principales compañías a nivel nacional en la producción de hierro y acero. De esta actividad se desprenden otras muy importantes como son las de los recubrimientos metálicos para darles mayor durabilidad, mejor aspecto y darles más aplicaciones para el consumidor final. El cromado y el galvanizado son dos procesos muy usados para darles dichas características deseables a los productos de hierro y acero, sin embargo, comprenden el uso de metales como el cromo y el zinc, los cuales tienen un impacto negativo en la calidad de los efluentes acuosos.

La adsorción con carbón activado de metales pesados es uno de los métodos más usados y convenientes para el tratamiento de efluentes contaminados. Con este estudio

se pretende optimizar este tipo de procesos, proponiendo un sistema en multietapas haciendo posible aumentar la eliminación con menor cantidad de adsorbente.

1.2 Los metales pesados en la biosfera

Los procesos antropogénicos, especialmente la combustión, han complementado sustancialmente la emisiones a la atmósfera de metales pesados o metaloides tales como Se, Hg, As, y Sb. Estas especies químicas pueden ser transportadas como gases o adsorbidas en partículas. Otros metales como Cd, Pb, y Zn son transportados solamente como partículas. En cualquier caso los metales pueden viajar grandes distancias antes de ser depositados en tierra o en agua. La contaminación de suelos es un problema más serio que la contaminación de agua o aire debido a que los metales son usualmente enlazados a los compuestos orgánicos en las capas superficiales del suelo y pueden, dependiendo de las condiciones, persistir por siglos o milenios. Consecuentemente, el suelo es un lugar donde los metales pesados se acumulan rápidamente y se eliminan muy lentamente por lixiviación en acuíferos profundos o se bioacumulan en plantas. Sin embargo, los metales pesados pueden ser rápidamente transportados a través del ambiente por erosión de las partículas de suelo las cuales son adsorbidas y redepositadas en otra parte en la tierra o deslavadas en ríos, lagos u océanos y convertidas en sedimentos.

El reciclado, la biodisponibilidad, toxicidad, transporte y destino de los metales pesados está marcadamente influenciado por sus formas fisicoquímicas en agua, sedimentos y suelos. Un metal pesado contenido en un ión o compuesto que es introducido en un medio ambiente acuático, es sujeto a una gran variedad de procesos

físicos, químicos y biológicos. Frecuentemente, cuando los metales pesados experimentan un cambio en la forma química o la especiación como un resultado de estos procesos, su distribución, biodisponibilidad y otras interacciones en el medio ambiente también son afectadas.

Adicionalmente, varias especies de bacterias pueden biotransformar las especies, como por ejemplo la oxidación del arsenito a arsenato, o la oxidación del ión ferroso al férrico, o convertir al ión mercuríico en mercurio elemental o viceversa. Varios sistemas de enzimas en organismos vivientes pueden biometilar un cierto número de metales pesados.

Como los factores del medio ambiente cambian las reactividades y la especiación de metales pesados, éstos influyen no solo en la movilización, transporte y biodisponibilidad, sino también en la toxicidad de metales pesados hacia la biota en sistemas marinos y de agua dulce. La cantidad de metales pesados en agua está asociada con partículas suspendidas, las cuales se depositan en el fondo de los sedimentos donde las concentraciones son varios órdenes de magnitud más altos que aquéllas en las aguas superficiales. El transporte por organismos vivientes no representan un mecanismo significativo de movimiento local de metales pesados, sin embargo, la acumulación por plantas acuáticas y animales puede conducir a importantes respuestas biológicas. Aún a bajos niveles, algunos metales pesados pueden producir efectos dañinos y crónicos en poblaciones de animales, no obstante, a estos efectos adversos, en muy bajos niveles, algunos metales tienen roles fisiológicos esenciales como micronutrientes. Metales pesados como Cr, Mn, Fe, Co, Mo, Ni, V, Cu y Se son requeridos en pequeñas

cantidades para desarrollar importantes funciones bioquímicas en sistemas de plantas y animales. En concentraciones más altas pueden llegar a ser tóxicos, pero usualmente algunos mecanismos que regulan las funciones biológicas pueden acelerar su excreción o retardar la toma de cantidades excesivas.

La adquisición, transporte y acumulación de metales pesados potencialmente tóxicos en plantas, difieren marcadamente dependiendo del tipo de suelo, pH, potencial de óxido-reducción, humedad y contenido de materia orgánica. Las autoridades de salud pública regulan estrictamente las cantidades y presencia de metales pesados que se mueven a través de la cadena alimenticia a ser consumida por humanos. Mientras metales pesados como Zn, Cu, Ni, Pb, As y Cd son transferidos del suelo a plantas y entonces, a la cadena alimenticia, las concentraciones en plantas son usualmente muy bajas y generalmente no son consideradas como un problema ambiental, sin embargo, el crecimiento de plantas en suelos naturalmente enriquecidos o altamente contaminados con algunos metales pesados pueden bioacumular cantidades significativas, suficientes para causar efectos tóxicos en animales o humanos que los consuman.

La contaminación en suelos debido a la disposición de efluentes de alcantarillado o industriales y lodos, pueden ser problemas mas significantes a largo plazo. Mientras Cd y Pb son los contaminantes más peligrosos, otros elementos tales como Cu, Mo, Ni, y Zn pueden acumularse también en plantas en tierras tratadas con lodos. Altas concentraciones pueden, bajo ciertas condiciones, causar efectos adversos en animales y humanos que consuman esas plantas. Por ejemplo, cuando el suelo contiene altas concentraciones de Mo y Se, pueden ser transportados en plantas comestibles en

suficientes cantidades para producir efectos tóxicos en rumiantes. El problema conocido más serio de toxicidad humana no es a través de la bioacumulación de granos, sino del mercurio en peces, plomo en gasolinas, pinturas y tuberías de agua y otros metales derivados de la exposición ocupacional o accidental. [2]

1.3 Metales pesados en el suelo y subsuelo

Desde tiempos remotos, los seres humanos han utilizado recursos líticos para su desarrollo, fragmentos de rocas o minerales medianamente trabajados como herramientas y armas; posteriormente, con la evolución continua y el conocimiento de diversos procesos, inventaron la metalurgia. Resumiendo los principales logros minero-metalúrgicos (y tecnológicos asociados) de la humanidad, pueden incluirse varias eras: (i) piedra (Paleolítico, Mesolítico, Neolítico); (ii) cobre (6 000 a.C.); (iii) bronce (2 500 a.C.); (iv) hierro (1 000 a.C.); (v) carbón (1 600 d.C.); (vi) revolución industrial (1 750 - 1 850 d.C.); (vii) petróleo (1 850 d.C.); (viii) eléctrica (1 875 d.C.) y (ix) atómica (1 945 d.C.).

Actualmente, el desarrollo de nuevas tecnologías de toda índole depende de los elementos que se obtienen por actividades minero-metalúrgicas o del reciclaje de otros materiales, ya que muchos de los componentes de los nuevos equipos (computadoras, instrumentos analíticos y teléfonos celulares, entre otros) están fabricados de metales como el hierro, cobre, cadmio, oro, plomo, plata y otros elementos como el silicio.

La excavación de minas, la remoción de minerales y el proceso y la extracción de metales pueden causar daños ambientales y, en casos extremos, destruir el ecosistema;

por ejemplo, se pueden dañar tierras de cultivo, favorecer la erosión y contaminar cuerpos de agua con sales solubles de elementos potencialmente tóxicos (EPT), como As, Se, Pb, Cd y óxidos de S, entre otros. Asimismo, el material subterráneo puede generar volúmenes de residuos hasta ocho veces superiores al original.

Por otro lado, las industrias especializadas en el proceso de metales (siderúrgicas y metalúrgicas) pueden emitir partículas de dimensiones micrométricas que son fácilmente transportables por el viento a grandes distancias y causar problemas en la salud de poblaciones. El enriquecimiento de minerales consiste en su separación de la ganga terrosa que los acompaña. Los procesos para su recuperación se dividen en pirometalurgia (proceso en seco y a través de calor) e hidrometalurgia (proceso húmedo). Los primeros, incluyen operaciones como calcinación, tostación, fusión, volatilización, electrólisis ígnea y metalotermia; mientras los procesos hidrometalúrgicos abarcan operaciones como lixiviación, purificación y/o concentración y flotación/precipitación. La flotación de minerales es el principal proceso para su concentración y busca enriquecer las especies minerales útiles de una mena mediante la eliminación de las especies o materiales sin valor; es una de las técnicas más antiguas para la recuperación de metales, superado únicamente por la fundición de yacimientos de alta ley. Durante el proceso, diversos reactivos químicos, como surfactantes catiónicos y xantatos, producen espumas que reducen la tensión superficial haciendo flotar algunos minerales, cuyas superficies son acondicionadas a formas hidrofóbicas.

Como en ningún proceso de concentración se logra una recuperación de 100%, los desechos mineros (colas o jales) siempre contienen residuos del mineral, permitiendo su

eventual recuperación a futuro. Sin embargo, es común que muchas empresas dispongan de sus desechos en ríos o en grandes pilas. La composición de estos residuos puede ser muy diversa en su naturaleza química y mineralógica. El impacto de la minería sobre el ambiente y la salud se relaciona con la composición del mineral, el tipo de explotación, el proceso de beneficio, la escala de las operaciones y las características del entorno.

La composición de los residuos puede variar de acuerdo con las condiciones particulares de cada mina. Los menores impactos ambientales entre las actividades mineras, se observan en los procesos de flotación simple con un agente espumante, sin embargo, el impacto aumenta a medida que se incrementa el uso de reactivos para favorecer la flotación, y es mucho mayor en los procesos de lixiviación. Algunas otras fuentes, subestimadas, que generan la contaminación por metales y metaloides son:

- Drenaje pluvial: en muchas ocasiones el drenaje pluvial de las ciudades puede contener muchos metales, dependiendo del tipo de camino y material de construcción de los mismos, de la cantidad de tráfico, planeación urbanística y uso de suelo.
- Descargas y drenajes industriales: actualmente en México, existe normatividad que regula las descargas de industrias. Sin embargo, ciertas industrias pueden generar residuos con concentraciones mayores de metales por las características de sus procesos.
- Drenaje doméstico: transporta metales desechados por el metabolismo y lixiviados de los materiales de construcción de las tuberías (Cu, Pb, Zn, Cd, Fe,

Mn, Cr, Ni, Co, B y As). Los tratamientos convencionales para aguas residuales, remueven hasta 50% de los metales contenidos, dejando una carga considerable de metales en el agua tratada, además de concentrar los metales removidos en los lodos de tratamiento.

- Rellenos sanitarios: el lixiviado que se produce en los rellenos sanitarios normalmente contiene metales como Cu, Zn, Pb y Hg.
- Quema de combustibles fósiles: era la principal fuente de metales hacia la atmósfera y fuente potencial de contaminación de cuerpos superficiales de agua.

El ejemplo más común de la contaminación de suelos por actividades mineras en México es la generada durante el beneficio del oro y la plata, realizado comúnmente por amalgamación con Hg y por cianuración. En ninguno de los dos casos, es posible la recuperación total de los compuestos y/o elementos adicionados, por lo que es común encontrarlos en los residuos del proceso (jales) en forma soluble. Durante el proceso de cianuración, se incrementa el pH por la adición de hidróxido de calcio; al generarse hidróxido de sodio (en el caso de beneficio con plata) como producto de la reacción, también se forma cianuro de sodio.

En México, la separación del mineral de los materiales sin valor se lleva a cabo básicamente a través de dos métodos: la flotación y la hidrometalurgia. Como se mencionó, los impactos ambientales ocasionados por los métodos de flotación aumentan proporcionalmente al incremento del uso de reactivos para favorecer el proceso. Los EPT más comunes derivados de estos procesos, en el caso de México, son Pb, Cd, Zn, As, Se y Hg. Por otra parte, de acuerdo con la ubicación del yacimiento, la minería en el

país se realiza a cielo abierto (cuando los minerales se encuentran en zonas más o menos superficiales) o bien, opera de forma subterránea. Debido a lo anterior, los volúmenes de descapote varían mucho, desde relaciones desperdicio/mineral de 1:1 hasta 6:1. En el caso de minas no metálicas, como las de sal en Guerrero Negro o de yeso en Baja California, existen diferencias notables con respecto a las minas en las que se extraen metales. La peligrosidad de los residuos generados en este tipo de minas se debe más a los grandes volúmenes manejados y a su dispersión, que a la toxicidad de sus componentes.

Otra fuente importante de contaminación por EPT en México es la actividad industrial. Desde el inicio de la industrialización y hasta la actualidad, este tipo de actividades genera diversos tipos de residuos peligrosos que, ante la falta de una regulación jurídica adecuada que los identificara como tales, se dispusieron en sitios inadecuados como terrenos aledaños a las plantas industriales especialmente adquiridos para ese propósito, patios de las propias instalaciones industriales o bien, se depositaron indiscriminadamente en barrancas, ríos, basureros, terrenos baldíos y cañadas, entre otros. Durante 1995, la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA), con ayuda de sus delegaciones estatales, comenzó la identificación de los sitios abandonados contaminados con residuos peligrosos a nivel nacional. La contaminación de suelos por metales es un problema persistente en muchos sitios del territorio. Dos de los contaminantes más frecuentes en las zonas mineras del país son el As y el Pb, además del Cd en algunas de ellas. Estos EPT, comúnmente, se encuentran en residuos como jales mineros y escorias de fundición, cuyo volumen supera las 80 000 tons. (solamente en sitios registrados en los que se ha calculado el volumen).

En el caso del Cr(VI) en suelo, se espera sea reducido a Cr(III) por material orgánico: el proceso primario, por el cual el Cr(III) es perdido del suelo es el transporte aéreo a través de la formación de aerosoles y el transporte de agua a través de las corrientes. Una muy pequeña cantidad de cromo es lixiviado del suelo debido a que está presente como $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, insoluble. [3]

1.4 Metales pesados en el agua

Los metales pesados en las aguas superficiales pueden ser de fuentes naturales o antropogénicas. Normalmente las entradas de origen antropogénico exceden a las de origen natural.

Los organismos vivientes requieren trazas de algunos metales pesados, entre los cuales se incluyen: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, V, Sr y Zn. Niveles excesivos de metales esenciales, sin embargo, pueden causar detrimento del organismo. Metales pesados no esenciales de particular importancia debido a su toxicidad son Cd, Cr, Hg, Pb, As y Sb.

Los metales y compuestos contenidos en aguas naturales pueden estar disueltos, en forma coloidal o en partículas, dependiendo de los parámetros de calidad del agua, como pH, potencial de óxido-reducción, y la presencia de otras especies disueltas tales como sulfuro y carbonato, los cuales pueden formar compuestos insolubles con tales iones metálicos.

En el caso de las formas solubles se encuentran:

- Cationes: Ca(II), Fe(II), K(I), Al(III), Ag(I), etc.

- Complejos: $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$, PuEDTA, etc.
- Organometálicos: $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, etc.

En el caso de las formas insolubles están:

- Sedimentos minerales
- Óxidos precipitados, hidróxidos, sulfuros, carbonatos, silicatos, etc.
- Cationes y complejos adsorbidos en sedimentos minerales (arcillas, óxidos, hidróxidos, sulfuros, carbonatos, silicatos, etc.) y materia orgánica.

El comportamiento de metales en aguas naturales, puede ser descrito en términos de cómo pueden estar distribuidos entre especies disueltas y sólidas. Las especies metálicas sufren continuos cambios entre formas disueltas, precipitadas, y adsorbidas en sedimentos. La velocidad de los procesos de adsorción, desorción y precipitación dependen del pH, potencial de óxido-reducción, la química acuática, y la composición de los sedimentos y material suspendido, donde son menos biodisponibles.

La desorción regresa el material al cuerpo de agua donde es más disponible biológicamente y donde puede ser transportada a un nuevo lugar donde la adsorción y precipitación puede volver a ocurrir. Los metales pueden ser desorbidos de sedimentos si el agua sufre de incrementos de temperatura, decrece el potencial de óxido-reducción o el pH. En el medio ambiente del agua, los metales no radioactivos son del mas grande interés ambiental y de salud cuando se encuentran en sus formas disueltas, donde son

mas móviles y mas biodisponibles que las formas particuladas, no obstante la ingestión e inhalación de partículas conteniendo metales, también son un serio riesgo a la salud.

1.4.1 Movilidad de metales en el agua en el medio ambiente

Dos propiedades, la solubilidad y la tendencia a adsorberse en partículas de suelo (coeficiente de adsorción) gobiernan grandemente la movilidad de metales en el agua en el medio ambiente. Los metales pueden tomar diversas formas en los sistemas de agua/suelo en el medio ambiente y la movilidad de cada forma dependerá de diferentes vías en las condiciones medio ambientales.

Las formas metálicas más importantes en el agua pueden ser:

- 1.- Precipitados metálicos elementales
- 2.- Compuestos metálicos sólidos formados por la erosión de minerales y por reacciones de cationes metálicos con agua y otras especies disueltas tales como carbonato, fluoruro y sulfato.
- 3.- Cationes metálicos.
- 4.- Compuestos metálicos disueltos tales como hidroxicomplejos.
- 5.- Especies metálicas adsorbidas en suelo y superficies de sedimentos.

1.4.2 Comportamiento general de metales disueltos en agua

Las reacciones de cationes metálicos con agua (hidrólisis), es el criterio usual para valorar si un metal es soluble o insoluble bajo ciertas condiciones de potencial de óxido-reducción y de pH. Cuando un metal tal como hierro se dice que es insoluble bajo condiciones oxidantes y solubles bajo condiciones reductoras, significa que el

compuesto formado por reacción del catión metálico con agua bajo condiciones oxidantes es insoluble. Bajo condiciones reductoras el hierro no se hidroliza en agua y puede permanecer como catión disuelto. Lo mismo ocurre para las condiciones de pH; los metales tienden a ser menos solubles a altos niveles de pH debido a que sus cationes frecuentemente reaccionan para formar hidróxidos de baja solubilidad. A bajo pH, donde las concentraciones de hidróxido son bajas, permanecen como cationes hidratados solubles.

1.4.3 Reacciones de hidrólisis

La forma mas simple de un metal disuelto es un catión elemental, tales como Fe(III) o Zn(II), sin embargo los cationes metálicos no pueden existir como tales en soluciones acuosas. Cualquier especie cargada en solución puede interactuar con otras especies polares o cargadas debido a fuerzas eléctricas. Debido a que las moléculas de agua son polares, los cationes siempre atraen una esfera de hidratación multicapas de moléculas de agua por atracción electrostática de la carga negativa del dipolo de las moléculas de agua a la carga positiva del catión.

Dependiendo de la fuerza de la atracción electrostática entre el catión y las moléculas de agua, éstas últimas estarán mas cercanas al catión y pueden unirse como un ligando formando un complejo metal-agua. La fuerza de la atracción electrostática depende de la magnitud de la carga y radio del catión, y en menor extensión de la electropositividad del metal.

1.4.4 Metales hidratados como ácidos

Los iones metálicos hidratados pueden comportarse como ácidos liberando protones de sus ligandos. El proceso puede ser continuado un número n de veces hasta hacer un hidróxido metálico neutro. Al mismo tiempo, la solución se acidifica debido a la formación de iones hidronio. Eventualmente el metal puede precipitar como un hidróxido poco soluble. El grado de acidez inducido por la hidratación del metal es más grande para cationes teniendo la más baja electropositividad, los cuales son aquellos de más alta carga con tamaño más pequeño. Todos los cationes con una carga de +3 o más son ácidos fuertes moderados.

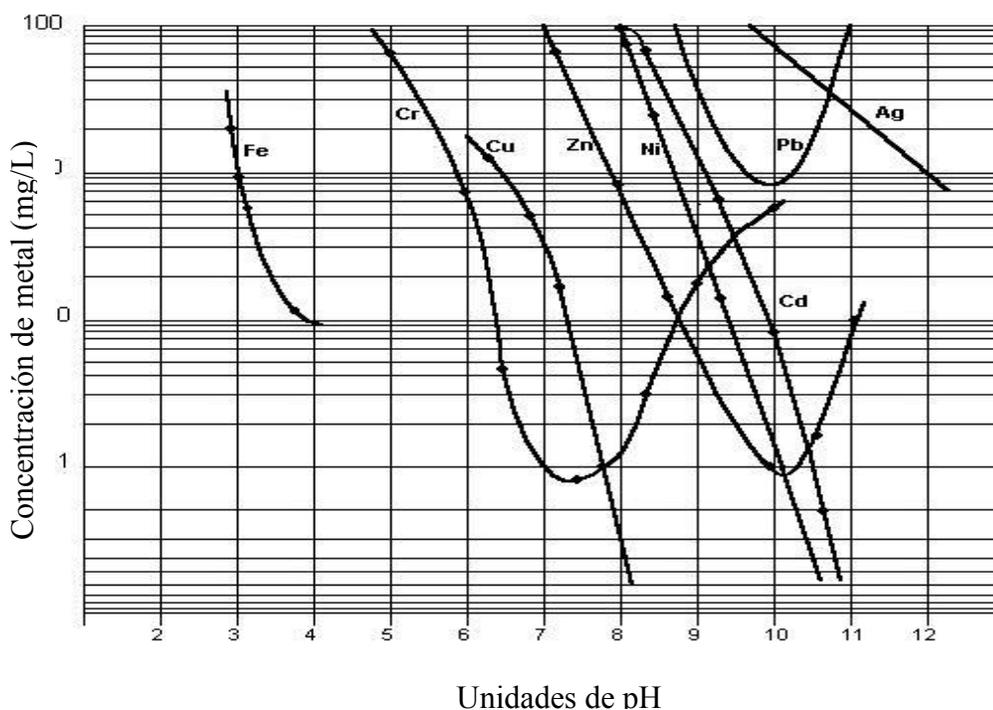


Figura 1. Influencia del pH en la solubilidad de los metales. [5]

La formación de hidróxidos metálicos por hidratación del metal es sensible al pH, entonces se puede afirmar que el metal llega a ser mas soluble a pH bajos y menos soluble a pH altos, pero si el pH es llevado un valor muy alto, los hidróxidos se pueden

redisolver, formando complejos con el ión hidroxilo. Tal comportamiento se muestra en la figura 1. Los aniones polihidroxilados son mas solubles debido a que su carga iónica los atrae fuertemente a la porción parcialmente positiva de las moléculas de agua.

1.4.5 Influencia del potencial de óxido-reducción en la solubilidad de metales

El potencial de óxido-reducción influye en la solubilidad debido, a que afecta la estructura electrónica del átomo metálico y por lo tanto, la habilidad para reaccionar con otras sustancias para formar compuestos de variada solubilidad. Puede afectar en otras sustancias, tales como sulfatos, de una manera más significativa que en la especie metálica. Por ejemplo, el estado de oxidación del plomo no es sensible a cambios redox dentro de condiciones ambientales normales, sin embargo, si el sulfato está presente, un valor cero o negativo para el potencial de óxido-reducción (condiciones anaerobias) puede causar la reducción del sulfato a sulfuro y las especies solubles de plomo precipitarán como sulfuro de plomo. No obstante que la solubilidad es, quizá, la propiedad más importante que gobierna la movilidad de un contaminante en el medio ambiente, no solo depende de ella.

1.4.6 Metales sensibles a cambios en el potencial de óxido-reducción: Cr(III), Cu(II), Hg(II), Fe(III), Mn(IV).

Es útil clasificar los metales como sensibles o insensibles a cambios del potencial de óxido-reducción, de acuerdo a su solubilidad dependiente de este parámetro. Los metales sensibles son aquéllos que pueden sufrir cambios en el estado de oxidación bajo condiciones medio ambientales comunes, resultando en cambios de solubilidad debido a la formación de nuevos compuestos por reacción con el agua. Bajo condiciones

oxidantes y pH mayores a 5,5, reaccionan con agua para formar óxidos e hidróxidos de baja solubilidad. El Fe precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, el Mn como MnO_2 , el Cr como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ y el Cu como CuFe_2O_4 .

Bajo condiciones reductoras y pH menor a 7, sin sulfuro presente, el Fe se encuentra como ión ferroso. Arriba de pH 7, el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es 10^5 veces mas soluble que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Los otros metales sensibles a reacciones de óxido-reducción, llegan a comportarse en forma similar bajo condiciones reductoras, estando presente como catión soluble o como compuesto relativamente soluble.

1.4.7 Metales insensibles a cambios en el potencial de óxido-reducción: Cd(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II).

Estos metales no cambian su estado de oxidación dentro de condiciones comunes en el medio ambiente. En su estado de oxidación normal, estos metales no reaccionan fuertemente con el agua para formar óxidos e hidróxidos insolubles.

Bajo condiciones oxidantes y la ausencia de aniones con los cuales puedan reaccionar, tienden a permanecer como cationes disueltos. En la presencia de otros reactantes que no sean agua, ellos pueden formar carbonatos, fosfatos, sulfatos y óxidos/hidróxidos, cuya solubilidad depende más del pH que del potencial óxido-reducción. No obstante, las condiciones reductoras tienen poco efecto directo en estos metales y con suficiente sulfuro presente, todos pueden formar sulfuros de baja solubilidad.

En solución, el cromo hexavalente existe como hidrocromato (HCrO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}), y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). La proporción de cada ión en solución es dependiente del pH. A pH básico y neutro, la forma del cromato predomina. Cuando el pH es disminuido a 6,0 - 6,2, la concentración de hidrocromato incrementa. A pH muy bajo, la especie de dicromato es la predominante. El cromo hexavalente puede existir en medios acuáticos como aniones complejos solubles que pueden persistir en agua. El Cr(VI) es un agente oxidante fuerte y puede reaccionar con materia orgánica u otros agentes reductores para formar Cr(III). Esta forma de cromo eventualmente precipitará como $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Por consiguiente, en la superficie del agua rica en contenido orgánico, el Cr(VI) exhibirá un tiempo de vida mas corto. [6]

1.5 Toxicidad de metales pesados.

Muchos metales son de interés debido a sus características tóxicas y algunos de ellos son también esenciales para la supervivencia y salud de humanos, animales, plantas y microorganismos.

En la evaluación de riesgo concerniente a la toxicidad de metales, su esenciabilidad debe ser tomada en cuenta para evitar tomar bajas dosis. Hay una obvia necesidad de integrar una consideración balanceada de aspecto nutricional, así como de datos toxicológicos para estos metales.

Para que los metales pesados tengan un efecto fisiológico o tóxico sobre un organismo, primero debe entrar a la célula. Los cationes metálicos divalentes (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)) son estructuralmente muy similares entre sí; todos

ellos tienen diámetros iónicos entre 138 y 160 pm y una doble carga positiva. De esta manera, por su semejanza estructural, ciertos cationes metálicos divalentes pueden desplazar a otros con funciones fisiológicas importantes en la célula, por ejemplo, si el Zn(II) es reemplazado por Ni(II), o el Be(II) por Mg(II) en enzimas, éstas se desactivan y pierden su función. La sustitución de Ca(II) por otros metales en proteínas de la membrana provoca desórdenes funcionales.

Los cationes de varios metales (Ca, Fe, Cu, Na, K, Mg, Zn, Mn y Cr) juegan un papel importante como elementos traza en reacciones bioquímicas y en el metabolismo humano. Otros elementos, como Al, Si, As y Ni también se encuentran en el cuerpo, pero su función exacta no se ha determinado. Ciertos metales funcionan como “venenos” metabólicos, ya que pueden reaccionar e inhibir una serie de sistemas enzimáticos; algunos iones de estos elementos (Hg(II), Cd(II) y Ag(I)) forman complejos tóxicos inespecíficos en la célula, lo que produce efectos tóxicos para cualquier función biológica. Elementos como Hg, As, Sn, Tl y Pb, pueden formar iones organometálicos liposolubles capaces de penetrar membranas y acumularse en las células. Aún elementos sin propiedades tóxicas en baja concentración, como Zn(II) o Ni(II) y, especialmente Cu(II), son tóxicos en concentraciones mayores.

En relación con lo anterior, cationes tri o tetravalentes de otros metales (Sn, Ce, Ga, Zr y Th), debido a su baja solubilidad, no poseen influencia biológica. Del resto de los metales, el Fe, Mo y Mn son elementos traza importantes con baja toxicidad; el Zn, Ni, Cu, V, Co, W y Cr son tóxicos con importancia biológica moderada; y elementos

como As, Ag, Sb, Cd, Hg, Pb y U, no tienen importancia biológica significativa como elementos traza y se consideran tóxicos.

Como puede verse, algunos metales no implican peligro para los sistemas biológicos; en cambio, algunos no metales y metaloides, como el Se y el As, respectivamente, son potencialmente tóxicos, dependiendo de su concentración. Por esta razón, un término más adecuado, y por lo tanto adoptado en el presente documento, para denominar a los elementos de importancia ambiental y/o toxicológica es el de elementos potencialmente tóxicos (EPT). Es importante mencionar, que si este tipo de elementos se encuentran biodisponibles y se movilizan hacia poblaciones cercanas, pueden ocasionar problemas de intoxicación. En este sentido, la forma química de un elemento, tiene influencia directa en su solubilidad, movilidad y toxicidad en el suelo; a su vez, la toxicidad depende de la fuente de contaminación y de la química del suelo en el sitio contaminado. De esta manera, para poder evaluar la utilización de una alternativa de remediación para un sitio en particular, es indispensable llevar a cabo la caracterización del sitio con el objeto de determinar el tipo y concentración del o los contaminantes presentes. [3,7]

1.6 Descripción del Proyecto

1.6.1 Importancia del proyecto

A continuación, en la tabla 2, se muestran los límites permisibles en sistemas de distribución de agua potable para la USEPA para Cr y Zn [8]:

TABLA 2.

NIVELES PERMITIDOS PARA Cr(VI) Y Zn(II) , SEGÚN LA USEPA.

Metal	Nivel máximo de contaminante	Dosis de referencia oral crónica	Otras dosis agudas/subcrónicas
Cromo	0,1 mg/L	0,005 mg/kg/día	71 mg/kg (letal)
Zinc	5 mg/L	0,2 mg/kg/día	40 mg/kg (letal)

En la normatividad mexicana, la NOM-001-SEMARNAT-1996 indica desde 0,5 hasta 1,5 mg/L como máximo para el Cr y desde 10 hasta 20 mg/L en el caso del Zn. [9]

En la NOM-002-SEMARNAT-1996, para el Cr, el promedio mensual debe ser 0,5 mg/L, máximo, 0,75 mg/L para el promedio diario 1,0 mg/L en forma instantánea. Para el Zn 6, 9 y 12 mg/L, respectivamente. [10]

Dado lo encontrado en la normatividad nacional e internacional, ambos metales se encuentran regulados para las descargas de aguas residuales, por lo que es muy importante proponer alternativas viables o mejoras a los métodos ya disponibles para la remoción de estos metales.

En este trabajo se pretende mejorar la economía de un proceso ya conocido, como lo es la adsorción con carbón activado para mejorar su eficiencia al disminuir el uso de

adsorbente, logrando obtener un efluente que esté dentro de los niveles permitidos de las normas mexicanas.

1.6.2 Multietapas

En los procesos de adsorción, la capacidad, que se define como la cantidad de componente adsorbido, en mg por cantidad de adsorbente, en gramos, está comprometida con el nivel de remoción que se alcanza, y viceversa.

En la figura 2 se muestra lo enunciado en el párrafo anterior. Esto se puede explicar por el hecho que a bajas cantidades de adsorbente, la capacidad tiende a subir, pero esto no favorece la remoción.

Las extracciones sucesivas en los procesos de purificación de materiales es algo muy empleado para aumentar la eficiencia de los procesos y está basado en el hecho de que da mejores resultados el repartir un determinado volumen de disolvente en varias porciones que usar el total en una sola.

Esto mismo se propone para una adsorción en régimen discontinuo, donde se reparte el total del adsorbente en varias lotes de adsorción y con ello lograr mejores resultados de remoción usando al final, la misma cantidad de adsorbente. Matemáticamente se demuestra que esto es posible.

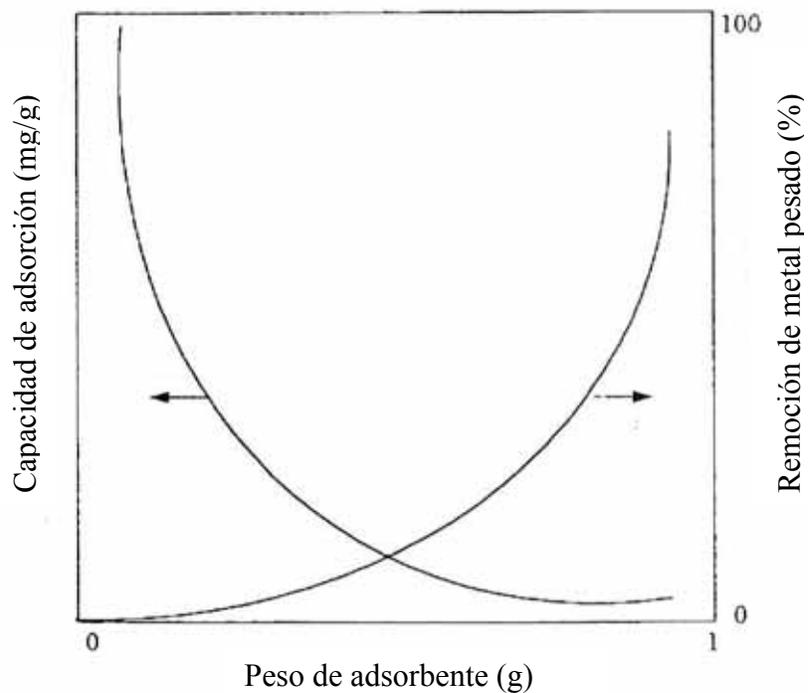


Figura 2. Capacidad de adsorción y remoción de metal pesado vs. cantidad de adsorbente. [11]

La capacidad de adsorción, para una sola etapa, de acuerdo con el balance de masa en el proceso de adsorción está dada por:

$$q_{ef} = \left(\frac{L}{M} \right) (C_o - C_{ef}) \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde:

q_{ef} : Capacidad de adsorción al equilibrio

L : Volumen de la solución

M : Masa del adsorbente

C_o : Concentración inicial

C_{ef} : Concentración al equilibrio

Para un proceso en multietapas:

$$q_{e1} = \left(\frac{L}{M_1} \right) (C_o - C_{e1}) \quad (\text{Ec. 2})$$

$$q_{e2} = \left(\frac{L}{M_2} \right) (C_{e1} - C_{e2}) \quad (\text{Ec. 3})$$

.

.

.

$$q_{ei} = \left(\frac{L}{M_i} \right) (C_{e(i-1)} - C_{ei}) \quad (\text{Ec. 4})$$

Reescribiendo la ecuación (4):

$$\frac{M}{L} = \left(\frac{1}{q_{ef}} \right) (C_o - C_{ef}) \quad (\text{Ec. 5})$$

Se puede interpretar que al graficar $1/q_{ef}$ vs. $(C_o - C_{ef})$, M/L , que es la cantidad total de adsorbente requerida, representa el producto de ambas magnitudes, formando un área rectangular, como se muestra en la figura 3.

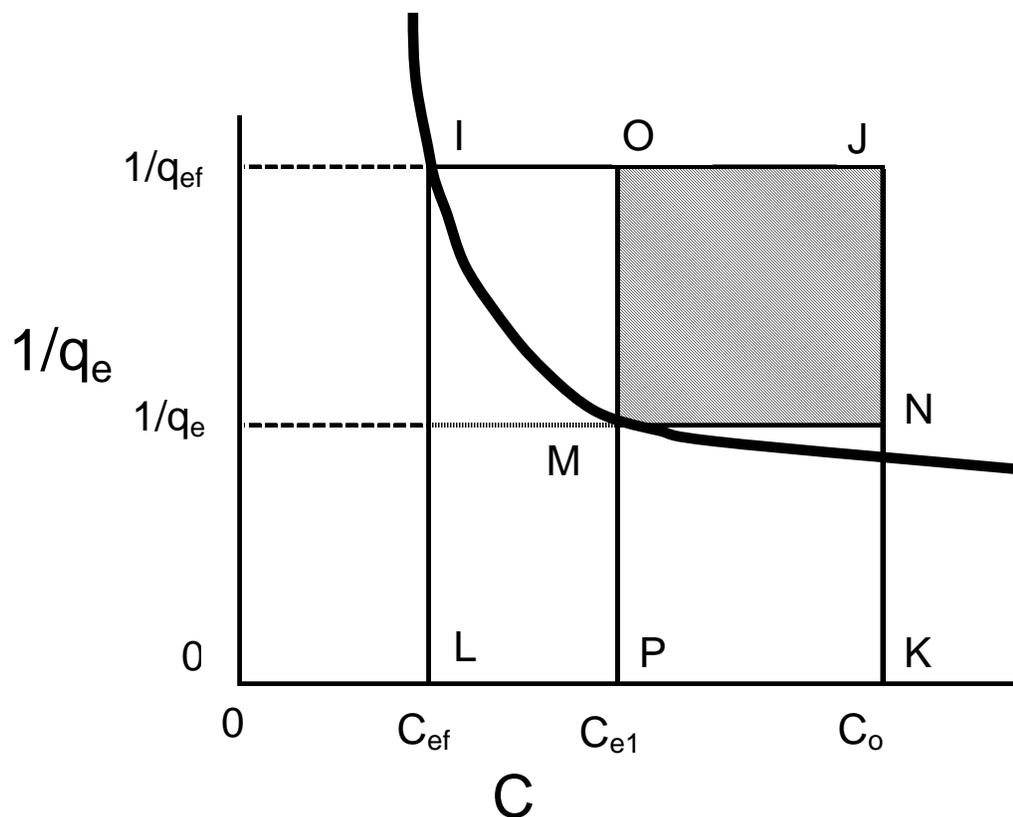


Figura 3. Representación gráfica en dos etapas en un proceso de adsorción.

El área IJKL representa la cantidad total de adsorbente en un proceso de una sola etapa.

Para un proceso de dos etapas:

$$\frac{M}{L} = \frac{(C_o - C_{e1})}{q_{e1}} + \frac{(C_{e1} - C_{ef})}{q_{ef}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Aquí la representación en la gráfica sería la suma de las áreas MNKP e IOPL, resultando el ahorro de adsorbente en el área OJNM. El mismo tratamiento puede hacerse en procesos de más de dos etapas. [11]

1.6.3 Justificación

Según las normas nacionales e internacionales, tanto el cromo como el zinc son especies reguladas en los efluentes industriales por sus efectos perjudiciales en la salud humana y en general para los ecosistemas.

De acuerdo a la normatividad mexicana, en la NOM-001-SEMARNAT-1996, que habla de la calidad de los efluentes que se descargan en aguas y bienes nacionales, dependiendo del lugar al que se descargue, está restringido desde 0,5 y hasta 1,5 mg/L en el caso del Cr, y entre 10 y 20 mg/L para el zinc.

El agua a tratar en este estudio contiene 150 mg/L de Zn y 100 mg/L de Cr, y la meta es dejarla en condiciones aceptables de la NOM-001-SEMARNAT-1996 logrando ahorros en la cantidad de adsorbente, estos niveles de contaminación son valores típicos en industrias galvánicas.

1.6.4 Hipótesis

Se incrementa el porcentaje de remoción simultánea en un sistema binario Cr(VI)–Zn(II) al emplear un sistema de multietapas en procesos de adsorción, para satisfacer la NOM-001-SEMARNAT-1996.

1.6.5 Objetivo general

Remover metales pesados de agua contaminada mediante un proceso de tratamiento por adsorción en multietapas.

1.6.6 Objetivos específicos

- Caracterizar el material adsorbente.
- Determinar las condiciones óptimas de adsorción mediante un diseño de experimentos en el proceso de una etapa.
- Ajustar las condiciones óptimas de operación al proceso multietapas de remoción del sistema binario.
- Estudiar la regeneración del adsorbente.
- Determinar la proporción óptima de adsorbente/adsorbato para cada metal.
- Determinar cinéticas de adsorción
- Determinar el efecto de la temperatura sobre las isothermas de adsorción.
- Determinar los parámetros termodinámicos
- Determinar el ahorro de adsorbente al realizar el proceso de adsorción de multietapas, respecto a realizarlo en una sola etapa.

1.6.7 Objeto de estudio

Un proceso de tratamiento por adsorción en multietapas para metales pesados adaptado a la problemática de la ciudad de Monterrey.

1.6.8 Metas

- Obtener niveles de metales pesados aceptados por la NOM-001-SEMARNAT-1996 en un proceso de remoción en multietapas.
- Aumentar la eficiencia del proceso, disminuyendo la cantidad de adsorbente mediante un sistema en multietapas.

- Determinar los coeficientes característicos de las isothermas de adsorción para cada una de las etapas del proceso, así como la cinética de adsorción y los parámetros termodinámicos.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cromo y zinc

El cromo es un metal duro, inodoro, gris, semejante al acero. Es extremadamente resistente a agentes corrosivos. Puede existir en el agua en diferentes estados, pero bajo condiciones fuertemente oxidantes puede ser convertido al estado hexavalente y estar como aniones cromato. El cromo es soluble en ácido clorhídrico diluido y sulfúrico pero no en nítrico y carbonatos y álcalis fuertes.

El cromo metálico no es encontrado en la naturaleza, pero es producido principalmente del mineral cromita, el cual contiene Cr(III). El cromo se combina con varios elementos para producir compuestos, los más comunes que se puede encontrar son el trivalente y el hexavalente. El primero de ellos es poco soluble en agua, mientras que el segundo si es soluble.

Las rutas probables de exposición de humanos a cromo y compuestos de cromo son por ingestión e inhalación. Las formas trivalente y hexavalente son especies biológicamente activas, pero sus impactos a la salud no son idénticos, en parte porque el cromo hexavalente penetra fácilmente a las membranas biológicas mientras que el

chromo trivalente generalmente no lo hace. El Cr(III) es un elemento traza esencial y una ingesta diaria de 50 a 200 μg por día es recomendable para un metabolismo normal de glucosa, proteína y grasa. El cuerpo puede reducir Cr(VI) a Cr(III) y su detoxificación conduce a incrementar los niveles de cromo (III). Los principales efectos agudos a la exposición de Cr(VI) son toxicidad renal, hemorragia gastrointestinal y hemólisis intravascular.

En situaciones laborales, los efectos crónicos comúnmente reportados a la exposición de cromo incluyen dermatitis, úlceras en la piel, irritación y ulceración de las mucosas nasales. Menos comunes son reportes de daño renal y hepático y efectos pulmonares (bronquitis, asma y broncoespasmo). Las concentraciones de referencia (RfC) para Cr(III) y Cr(VI) están bajo revisión de la EPA. La dosis oral de referencia (RfD) para Cr(VI) es 0,005 mg/kg por día (mg/kg/día) y el RfD para Cr(III) es 1 mg/kg/día, basado en los efectos observados en ratas expuestas a cromo en su dieta. Estudios limitados en humanos sugieren que la exposición ocupacional a cromo puede estar asociada con complicaciones durante el embarazo y alumbramiento. Estudios de inhalación en animales no han reportado toxicidad reproductiva o de desarrollo. El Cr(VI) ha sido reportado como causante de efectos adversos en el desarrollo en ratones expuestos oralmente incluyendo decremento en el tamaño en etapas tempranas y peso fetal y osificación fetal. En machos, patología testicular ha sido reportada por exposición oral o subcutánea y efectos dominantes letales han sido reportados por exposición subcutánea.

En el caso de cáncer, hay evidencia epidemiológica que la exposición a cromo inhalado puede resultar en cáncer de pulmón. Estos estudios podrían no diferenciar entre Cr(VI) y Cr(III). La EPA ha clasificado al Cr(VI) en el Grupo A, es decir, carcinógeno humano con una potencia estimada de $1,2 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$. La EPA estima que si un individuo respira aire conteniendo cromo a $8 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$, toda la vida, esa persona podría teóricamente no tener mas que 1 en un millón de probabilidades de desarrollar cáncer. La EPA clasifica al Cr(III) en el grupo D, es decir, no clasificable como carcinógeno en humanos. La misma clasificación otorga la Agencia Internacional para la Investigación. [12]

El zinc es un elemento esencial en la dieta de las personas. La ingesta de cantidades menores a las recomendadas puede causar problemas, pero una cantidad excesiva es dañina. La dieta diaria recomendada en los Estados Unidos de América para zinc es de 5 a 15 mg por día para humanos. Una ingesta menor puede resultar en pérdida de apetito, decremento en la sensibilidad al sabor y al olor, lenta cicatrización y daños al sistema inmune. Sin embargo consumir demasiado zinc puede dañar la salud. Tales efectos empiezan a ocurrir consumiendo de 10 a 15 veces la dosis recomendada diaria. Consumir grandes cantidades de zinc, aun por períodos cortos de tiempo puede causar estrechez estomacal, nausea y vómito. Por grandes períodos de tiempo puede causar anemia, daño en el páncreas, y bajos niveles de lipoproteína de colesterol de alta densidad (forma saludable del colesterol).

Respirar grandes cantidades de zinc (polvos o humos) puede causar una enfermedad específica de corto término llamada fiebre de humos metálicos. Se cree que

una respuesta inmune afecta los pulmones y la temperatura del cuerpo. No se sabe si altos niveles de zinc afecta la reproducción o causa defectos de nacimiento. Ratas que fueron alimentadas con grandes cantidades de zinc resultaron estériles o tuvieron crías más pequeñas. La exposición de conejos, cerdos de guinea y ratones a compuestos de zinc, causa irritación en la piel de los especímenes. Este mismo síntoma se presenta en personas. [13]

2.2 El adsorbente

Las características especiales del carbón activado como gran área superficial, estructura porosa formada por macro, meso y microporos, alta capacidad de adsorción y superficie con grupos funcionales de diferentes características lo convierten en un adsorbente muy versátil.

El carbono es el principal constituyente del carbón activado y representa entre 85 y 95% en peso. La composición elemental típica de un carbón activado puede variar, dependiendo del tipo de la superficie de la materia prima y las condiciones del proceso de activación.

La activación del material resulta en la oxidación de algunas de las regiones dentro del material con preferencia a otras, dando esto como resultado el desarrollo de un material de una gran superficie interna, que puede ser tan alta como 2 500 m²/g.

Después de la carbonización, los átomos de carbón residuales se apilan en un sistema de láminas planas de anillos aromáticos que están unidas de manera aleatoria. El

arreglo de estas pilas de láminas es irregular y por lo tanto, dejan espacios intersticiales entre ellas. Los poros se forman a partir de estos espacios intersticiales. En la carbonización estos espacios se pueden llenar con material alquitranado o productos de la pirólisis o bien pueden estar bloqueados por átomos de carbón libres. La estructura porosa del material carbonizado se desarrolla y mejora en el etapa de activación. En el proceso de activación el material carbonizado se convierte en una forma que contiene un gran número de poros distribuidos de manera aleatoria y con varias formas y tamaños, esto resulta en un incremento considerable del área específica. La activación es una reacción de oxidación a temperaturas elevadas donde el agente oxidante es usualmente vapor y dióxido de carbono y algunas veces aire. En la tabla 3 se muestran los materiales que se usan principalmente en la producción de carbón activado.

TABLA 3.

MATERIALES PRECURSORES PARA PRODUCIR CARBÓN ACTIVADO COMERCIAL.¹

Material precursor	Producción total (Tons/Año)
Madera	130 000
Carbón de piedra	100 000
Lignito	50 000
Cáscara de coco	35 000
Turba	35 000
Otros	10 000

Estudios han mostrado que las láminas de carbonos aromáticos contienen estructura de radicales libres o estructuras con electrones desapareados. Estos electrones están estabilizados por resonancia y atrapados durante el proceso de carbonización,

¹ Moreno-Piraján, Juan Carlos, Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Ediciones Uniandes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, Colombia, p. 175.

debido al rompimiento de enlaces en las orillas de las láminas de carbonos aromáticos y así se crean átomos de carbono en la orilla, los cuales tienen valencias insaturadas.

Existen diferentes métodos para determinar las formas de los poros, que pueden ser en forma de frasco de tinta, ranura, en forma de “V”, capilaridades abiertas en ambos extremos, o con un extremo cerrado y muchas más, sin embargo es difícil obtener información exacta de la forma actual de los poros. Está bien aceptado ahora que los carbones activados contienen poros desde tamaños menores a un nanómetro a varios miles de nanómetros. La clasificación de poros sugerida por Dubinin y aceptada por la IUPAC está basada en su ancho, lo cual representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de ranura o el radio de un poro cilíndrico y se muestra en la tabla 4. Los microporos constituyen una gran área superficial (alrededor del 95% del área superficie total del carbón activado) y el volumen del microporo, por consiguiente, determina una considerable extensión de la capacidad de adsorción de un carbón activado dado, previniendo que las dimensiones moleculares del adsorbato no sean tan grandes para que puedan entrar a los microporos. Los microporos son ocupados a relativamente bajas presiones de vapor antes del comienzo de la condensación capilar. Los mesoporos contribuyen con alrededor del 5% del área superficial total del carbón y son ocupados a presiones relativas altas ocurriendo la condensación capilar. Los macroporos no son de considerable importancia en el proceso de adsorción en carbones activados ya que su contribución al área superficial no excede de $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Ellos actúan como conductos para el paso de moléculas de adsorbato hacia los micro y mesoporos. Además de la estructura cristalina y porosa, la superficie del carbón activado tiene una estructura química. La capacidad de adsorción de un carbón activado está determinada por la

estructura física o porosa, pero está fuertemente influenciada por la estructura química de la superficie del carbón. En los grafitos que tienen una estructura altamente ordenada, la capacidad de adsorción es determinada principalmente por la componente de dispersión de las fuerzas de van der Waals.

TABLA 4.
CLASIFICACIÓN DE POROS POR TAMAÑO, DE ACUERDO A LA IUPAC.

Tipo	Diámetro de poro, d (nm)
Macroporos	$d > 50$
Mesoporos	$2 \leq d \leq 50$
Microporos	$d < 2$
Ultramicroporos	$d < 0,7$
Supermicroporos	$0,7 < d_o^a < 2$

d_o^a es el ancho de poro para poros tipo ranura el diámetro de poro para poros cilíndricos. [14]

Los estudios de difracción de rayos X han mostrado que estos heteroátomos están enlazados a las orillas y esquinas de las láminas de carbonos aromáticos, o a los átomos de carbono en ciertas posiciones dando lugar a compuestos carbono-oxígeno, carbono-hidrógeno y carbono nitrógeno en la superficie. Como las orillas constituyen la principal superficie adsorbente, la presencia de estos compuestos modifica las características y propiedades de la superficie de los carbones activados.

Los grupos superficiales carbono-oxígeno son por mucho los más importantes en la influencia en las características superficiales tales como la humectabilidad, polaridad y acidez y las propiedades fisicoquímicas tales como las catalíticas, eléctricas, y de reactividad química de estos materiales. El oxígeno combinado ha sido frecuentemente

encontrado como la fuente de las propiedades por las cuales un carbón llega a ser útil y efectivo en ciertos aspectos. [16]

El carbón activado se aplica en el tratamiento de muy diversos tipos de efluentes residuales gracias a su gran capacidad de adsorción y versatilidad. Las dos principales aplicaciones del carbón activado en fase líquida son la purificación de agua y la decoloración de azúcar y jarabes edulcorantes. La principal aplicación del carbón activado en la adsorción en fase líquida es en el tratamiento de agua. En EU, 49% se usa en agua potable, 41% en agua residual y el resto en agua subterránea. [18]

Hoy por hoy, una de las aplicaciones más importantes de la adsorción en fase líquida es en la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas potables y aguas residuales municipales e industriales. En los últimos 30 años, la adsorción sobre carbón activado se ha usado extensa y exitosamente en el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales y de aguas potables, y es considerada como la mejor tecnología disponible para eliminar compuestos orgánicos recalcitrantes y tóxicos presentes en solución acuosa; entre estos compuestos destacan los pesticidas, compuestos fenólicos, compuestos orgánicos volátiles (VOC), bifenilos policlorados (PCB) y complejos orgánicos sintéticos.

En varios estudios se ha reportado que los aniones (Se(VI) , As(V) , F^-) no se adsorben o se adsorben muy levemente, esto se debe a que los carbones activados no poseen suficientes sitios básicos donde se adsorban los aniones. [15]

El incremento en la porosidad con la cantidad de zinc (X_{Zn}) sugiere que la porosidad creada por este reactante es debido a los espacios dejados por el cloruro de zinc después del lavado. Está confirmado que el reactante funciona como una plantilla para la formación de la porosidad. [16]

2.3 Mecanismos de adsorción

Hay tres escuelas de conceptos que discuten los mecanismos de cómo iones metálicos (u otros iones) son eliminados de soluciones acuosas. El primero establece que el proceso es de interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente y es totalmente dependiente de la existencia de la funcionalidad de las superficies del carbón, especialmente superficies de complejos de oxígeno, que es, un proceso de intercambio iónico. El segundo concepto sugiere que los potenciales de adsorción mejorados como puede ser el estrechamiento de la microporosidad, puede ser suficiente para adsorber y retener iones. El tercer mecanismo está basado en el concepto de los ácidos y bases débiles y fuertes y es una respuesta a la naturaleza anfotérica de las superficies del carbón. [16]

2.3.1 Especiación del cromo

Las concentraciones de las especies presentes en solución dependen del pH. A partir de la constante de equilibrio de disociación se puede construir el diagrama de especiación que muestra la distribución de las especies en solución. [15]

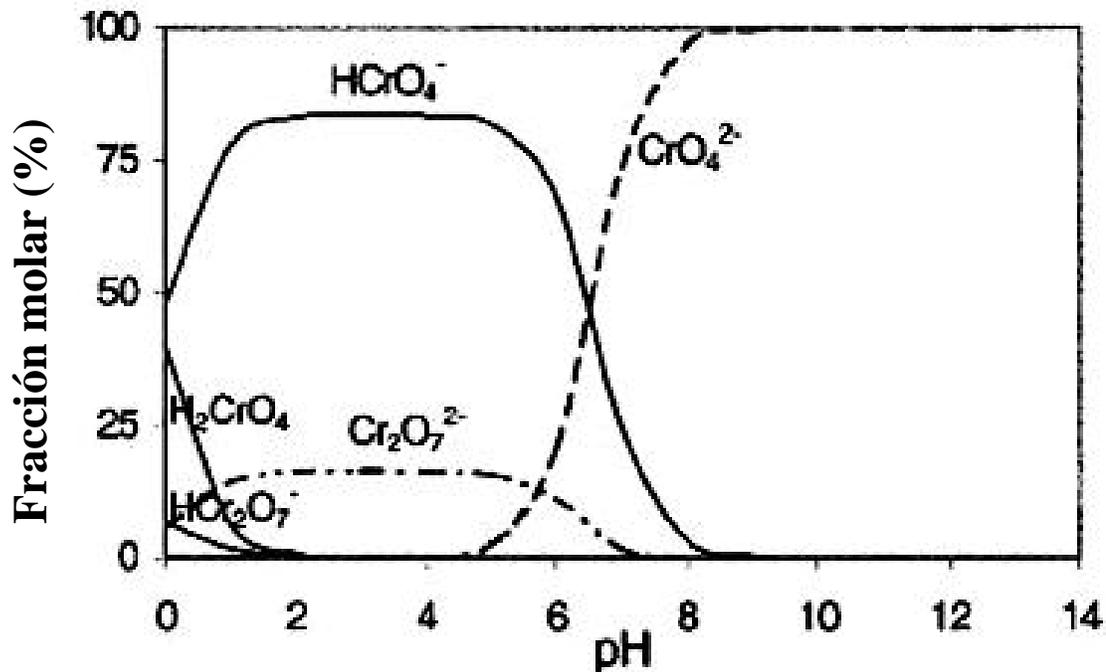


Figura 4. Especiación en función del pH del Cr(VI). [19]

2.3.2 Mecanismo de adsorción del Cr(VI)

En la literatura se encuentra reportado, en múltiples citas, que el Cr(VI) en presencia de carbón activado, puede ser reducido a Cr(III), incluso a pH no muy ácidos, pH = 5, por ejemplo.

El carbón activado normalmente es sometido a procesos de oxidación en los cuales resultan en la formación de grupos funcionales tipo ácidos, como pueden ser hidroxilo, carboxilo, lactonas, éter, carbonilo, etc. como se muestra en la figura 5. [16]

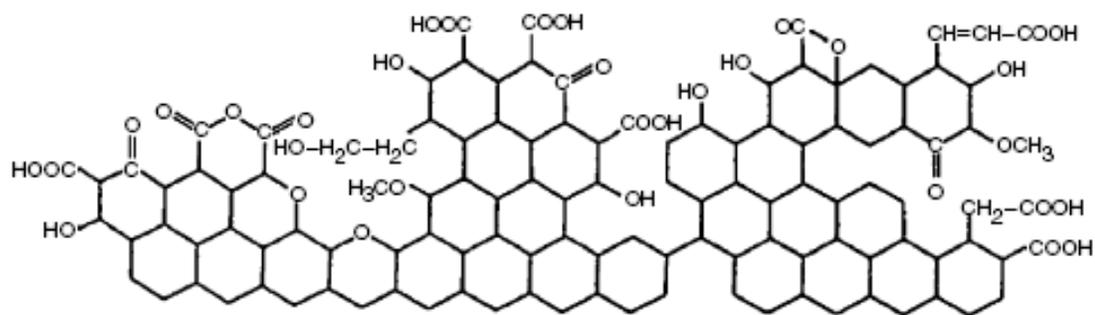


Figura 5. Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse un carbón. [16]

Estos grupos juegan un rol de donadores de electrones y mas con una especie tan reactiva como lo es el Cr(VI), que muestra aún, a pH de 5 un E° de 0,68 V, capaz de aceptar electrones de los grupos ya citados. Se encontró reportado que el pH óptimo para la reducción de cromo hexavalente a trivalente es 5 [16]. La reducción del Cr(VI) toma lugar en los carbonos enlazados a grupos funcionales que contienen oxhidrilos. Debido a la presencia de electrones π deslocalizados que son fácilmente transferidos en un sistema conjugado de enlaces aromáticos, hay una conductividad eléctrica apreciable, así que la localización de los electrones 2p de grupos conteniendo oxígeno ($-\text{COO}^-$) en el sistema π -conjugado resulta en un incremento en la carga negativa presente en la superficie, habiendo por lo tanto, una competencia entre los protones y los iones Cr(III) por los sitios de adsorción. Consecuentemente la disponibilidad de relativamente altas cantidades de $-\text{COO}^-$ producen en el adsorbente más sitios ácidos y una carga superficial más negativa, incrementando la capacidad adsortiva a través de la interacción coulombica.

Se sugiere entonces que la adsorción de Cr en la superficie del carbón es debido a las fuerza coulombicas entre la carga positiva del Cr(III) y la carga negativa superficial del carbón. A pH de 5, la especie predominante del Cr(III) es el CrOH^{2+} , que sigue encontrándose en solución y es capaz de interactuar con los grupos cargados negativamente. [20]

Narayana and Krishnaiah (1989) y Kannan y Vanangamudi (1991) usaron carbón activado, carbón de lignita y carbón bituminoso para la remoción adsortiva de Cr(VI) de soluciones acuosas a diferentes pH y observaron que ambas, la adsorción y reducción de Cr(VI) toman lugar [21]. Huang y Wu usaron carbón calcinado y carbón activado Filtrasorb-400 para la remoción de Cr(III) y Cr(VI) de soluciones acuosas. La remoción de Cr(VI) involucró dos procesos, la reducción de Cr(VI) a Cr(III) y la adsorción de de Cr(VI) y Cr(III). La remoción fue dependiente del pH así como del contenido de Cr de la solución. La adsorción incrementó con el incremento de pH logrando un valor máximo de en pH 6 y declinó a valores de pH mas grandes. Esto fue atribuible a la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en la superficie del carbón en soluciones ácidas. Las especies principales de Cr(VI) involucradas en la remoción adsortiva fueron HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. [22, 23]

Leyva-Ramos *et al.* (1995, 1994) encontraron que la adsorción de Cr(VI) incrementó significativamente cuando el pH decreció de 10 a 6, pero el Cr(III) incrementó con el incremento de pH de 2 a 5 y decreció drásticamente a pH 6. Se atribuyó a la formación de diferentes complejos de Cr en la solución. [26, 27]

Puri y Satija (1968) estudiaron que la interacción de carbón cubierto con grupos en la superficie conteniendo oxígeno con una solución ácida de dicromato de potasio y se observó que aquellos asociados con grupos ácidos con oxígeno superficiales fueron mas efectivos en reducir Cr(VI) a Cr(III) que en aquellos carbones libres de grupos ácidos con oxígeno.

La oxidación de carbones activados producen grupos quinónicos en la superficie del carbón, lo cual puede causar reducción del Cr(VI) en Cr(III). Se atribuye que el pH óptimo para la reducción de Cr(VI) en Cr(III) es alrededor de 5 y las soluciones de carbones oxidados tienen un pH entre 3 y 4. Este valor de pH es muy favorable para la reducción de Cr(VI) en Cr(III) debido a que el potencial de reducción estándar del sistema Cr(VI) – Cr(III) en medio ácido es +1,195 V contra un potencial de electrodo de la quinhidrona de +0,699 V. [16].

2.4 Tratamiento de aguas y aguas residuales, generalidades

Hay diferentes tipos de afluentes acuosos, existe el agua del alcantarillado o agua residual, el agua residual industrial y el agua de los escurrimientos pluviales y cada una tiene características muy particulares organolépticas y de composición. Caso aparte es el del agua que no es tratada, pero que no es residual, como es la extraída del subsuelo o de cuerpos de agua.

El grado de tratamiento depende de las características de calidad de entrada y de salida. Tales características pueden ser clasificadas en físicas, químicas y biológicas, de acuerdo a su naturaleza. Son numerosas los ensayos que pueden ser realizados en una

planta de tratamiento de aguas, pero usualmente solamente son realizados los ensayos requeridos para conocer la calidad de la descarga y aquellos para asegurar la apropiada operación de la planta. Las principales características físicas del agua residual son turbidez, color, olor, sólidos totales (suspendidos y disueltos) y temperatura. Entre las características químicas están la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono orgánico total (COT), nitrógeno y fósforo en varias formas, ión cloruro, ión sulfato, alcalinidad, pH, metales pesados, elementos traza, etc. Para las características biológicas se puede considerar la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), oxígeno y la población microbiana.

Muchas operaciones y procesos unitarios tales como la coagulación, floculación, y sedimentación son usados, en ambos, tratamientos de aguas y aguas residuales y otras solamente aplican para uno de los dos tipos de aguas. El grado al cual el agua debe ser tratada depende de la calidad del agua de entrada y de la calidad deseada del agua terminada. De una manera semejante, para aguas residuales, depende de la calidad del agua residual de partida y la calidad requerida del efluente. [28]

El tratamiento terciario de efluentes involucra una serie de pasos adicionales al tratamiento secundario para reducir más compuestos orgánicos, turbidez, nitrógeno, fósforo, metales y patógenos. La mayoría de los procesos involucran algún tipo de tratamiento fisicoquímico como por ejemplo, coagulación, filtración, adsorción por carbón activado de compuestos orgánicos, ósmosis inversa y desinfección adicional. El tratamiento terciario de aguas residuales es necesario para protección adicional de la vida silvestre después de la descarga en ríos o lagos. Más aún, comúnmente es realizado

cuando el agua residual va a ser reusada para irrigación (por ejemplo granos, campos de golf), para propósitos de recreación (por ejemplo lagos, estuarios) o como agua para beber. [28]

El tratamiento terciario consiste en: [29]

- Coagulación con cal
- Floculación
- Sedimentación
- Filtración
- Eliminación de amoníaco
- Recarbonatación
- Sedimentación
- Filtración
- Adsorción con carbón
- Cloración

2.5 Procesos unitarios

2.5.1 Coagulación y floculación

La coagulación y floculación consisten en agregar reactivos químicos para la formación de flóculos al tratamiento de aguas y aguas residuales para enmallar o combinar con partículas sólidas coloidales no sedimentables y producir así una rápida sedimentación. Los flóculos son subsecuentemente removidos en la mayoría de los casos por sedimentación. La coagulación es un fenómeno en el cual partículas cargadas

en suspensión coloidal que son neutralizadas por colisión mutua con contra iones y son aglomerados, seguidos por sedimentación.

La coagulación es empleada para la remoción de materiales de desecho en forma coloidal o en suspensión. Los coloides son partículas en el rango de 1 nm (10^{-7} cm) a 0,1 nm (10^{-8} cm). Estas partículas no sedimentan por efecto el reposo y no pueden ser removidas por tratamientos físicos convencionales. Los coloides en agua residuales pueden ser hidrofóbicos o hidrofílicos. Los hidrofóbicos (arcilla, etc.) no poseen afinidad por el medio líquido y carecen de estabilidad en presencia de electrolitos. Son fácilmente susceptibles a la coagulación. Los coloides hidrofílicos, tales como proteínas, exhiben una marcada afinidad por el agua. El agua absorbida retarda la floculación y frecuentemente requieren tratamiento especial para lograr una efectiva coagulación. Los coloides poseen propiedades eléctricas las cuales crean fuerzas de repulsión, las cuales previenen la aglomeración y sedimentación. [30]

2.5.2 Electrocoagulación y electrofloculación

Una variante de la coagulación es la electrocoagulación, en la cual el coagulante es generado *in situ* por oxidación electrolítica de un material anódico apropiado. En este proceso, especies iónicas cargadas (metales u otras especies) son removidas del agua residual reaccionando con: a) con un ion de carga opuesta, o b) con los flóculos de hidróxidos metálicos generados dentro del efluente. Con esta tecnología se remueven metales, sólidos coloidales y partículas y contaminantes inorgánicos solubles de medios acuosos introduciendo especies de hidróxidos metálicos poliméricos altamente cargados. [31]

Otra variante es la electrofloculación que es una combinación de electroflotación y electroprecipitación. La electroflotación es realizada mediante la formación de hidrógeno gas en el cátodo por la electrólisis del agua, el cual en forma de burbujas se moverá a través del líquido conteniendo partículas coloidales las cuales serán dispersadas o emulsificadas en el agua. La electroprecipitación es un proceso de floculación donde los iones metálicos son liberados del ánodo. En esta unidad los iones metálicos chocan con las partículas y se absorben en la superficie de éstas. Estas dos técnicas, la electroflotación y la electroprecipitación dan un efecto sinérgico cuando están combinadas. Es usada en la separación de aceite y metales pesados de emulsiones aceite-agua

Desventajas:

- Los electrodos de “sacrificio” son disueltos en las corrientes de aguas residuales como resultado de la oxidación y necesitan ser remplazados regularmente.
- El uso de electricidad puede ser caro en algunos lugares.
- Una capa de óxido impermeable puede ser formada en el cátodo conduciendo a pérdida de eficiencia en la unidad de EC.
- Alta conductividad del agua residual es requerida.
- Hidróxidos gelatinosos pueden tender a solubilizarse en algunos casos. [32]

2.5.3 Precipitación química

En esta alternativa, la eliminación de los metales pesados es posible gracias a la adición de un algún reactivo capaz de formar un producto poco soluble en el efluente acuoso y de esta manera posteriormente pueda coagular y flocular para al final poder ser separado por sedimentación y/o filtración. [33]

Es un método para eliminar contaminantes que se encuentren disueltos o suspendidos en solución que puedan ser separados como un precipitado, el cual pueda ser filtrado, centrifugado o de otra manera separado de la solución. Un precipitado voluminoso puede capturar iones y partículas durante la formación y sedimentación.

La precipitación es asistida por coagulantes, el cual es un agente que causa que las partículas mas pequeñas suspendidas en solución se junten en grandes agregados y frecuentemente polímeros son usados para tal fin. Las cadenas de polímeros de cadena larga pueden estar cargadas positiva o negativamente (catiónicas o aniónicas) o pueden ser neutras (no iónicas). Dado que la química de las aguas residuales típicamente involucran la interacción de iones y otras partículas cargadas en solución, estas características eléctricas permiten a los polímeros actuar como puentes entre partículas suspendidas.

Los metales pesados insolubles pueden ser convertidos en hidróxidos metálicos insolubles o carbonatos a través de la adición de compuestos de hidróxido. Adicionalmente sulfuros metálicos insolubles pueden ser formados con la adición de

sulfato ferroso y cal. Una vez que se han formado los compuestos tienden a precipitar y sedimentarse. La solubilidad de los compuestos es dependiente del pH; la mayoría tiende a ser menos soluble en condiciones alcalinas, dado que el pH óptimo para la precipitación depende del metal y del anión.

Özer, A. *et al.* (1997) reportan la reducción del cromo hexavalente con el hierro proveniente de lana de acero y posterior precipitación con CaCO_3 y NaOH .

Zhou, P. *et al.* (1999) reportan la precipitación de Cu, Ni y Zn por nucleación inducida en la superficie de partículas de arena en un reactor de lecho fluidizado, ofreciendo una gran área superficial en las partículas, y una vez que han incrementado en tamaño, tienden a irse al fondo, separándose de las demás.

Matlock, M. *et al.* (2002) trabajaron en la precipitación de Pb de efluentes en una planta recicladora de baterías y usaron el anión del 1,3-bencenodiamidoetanotiol, produciendo precipitados estables con el plomo.

Guillard y Lewis (2001) publicaron un trabajo donde el Ni es precipitado en forma de carbonato en un reactor de lecho fluidizado, obteniendo “pellets”, lo cual facilita su posterior uso.

Soto R., E. *et al.* (2004) estudiaron diversos coagulantes para la remoción de Cr(III), Fe(III), Zn(II) y Ni(II) en aguas provenientes de la industria galvánica usando un equipo de jarras. Se probaron $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y FeCl_3 .

Las principales desventajas son: [33, 34]

- Para que sea conveniente este método el producto debe ser lo suficientemente insoluble para la eliminación de los metales
- Este proceso está fuertemente influenciado por el pH.
- Reacciones competitivas, variación en los niveles de alcalinidad y otros factores impiden el cálculo de las dosis apropiadas de sustancias químicas.
- La sobredosis puede disminuir la efectividad del tratamiento.
- La adición de químicos de tratamiento, especialmente, cal, puede incrementar el volumen de los lodos arriba del 50%.
- En el caso del cromo(VI), tiene que ser reducido previamente a Cr(III).
- En precipitación en reactores de lecho fluidizado, una vez que ha ocurrido el agotamiento del material del lecho, hay que regenerarlo.
- Si la fuente de contaminación no es removida (como es el caso de metales adsorbidos en el suelo), el tratamiento en el agua puede ser superfluo.
- La presencia de múltiples especies metálicas puede conducir a dificultades en la remoción por la naturaleza anfotérica de diferentes compuestos.
- En normatividades muy estrictas, tratamientos adicionales pueden ser requeridos.
- Adición de reactivos debe ser cuidadosamente controlada para evitar concentraciones inaceptables en el efluente.
- Metales acomplejados (por ejemplo con cianuro o EDTA) son difíciles de precipitar.
- La presencia de agentes orgánicos disminuye su rendimiento.
- No es selectivo.

- Se necesitan agentes coagulantes y floculantes para separar los metales del efluente.

2.5.4 Bioprecipitación

Algunas bacterias cuentan con enzimas que son capaces de reducir especies químicas que se encuentran en solución en especies que son poco solubles, un ejemplo es la reducción de los iones sulfato a sulfuro. Tal transformación provoca que ocurra la precipitación de iones metálicos como sulfuros. La precipitación es gradual a medida que el microorganismo va realizando la transformación.

Ganesh *et al.* (1999) trabajaron en la precipitación de uranio vía reducción enzimática directa con *Desulfovibrio desulfuricans* para de esta manera lograrlo hacer de una manera selectiva, ya que conviene tener a este metal separado del resto en instalaciones nucleares.

Jong y Parry (2003) trataron aguas contaminadas con Cu, Zn, Ni, Fe, Al, Mg, As y sulfatos con bacterias reductoras de sulfato en efluentes de minas. Las bacterias reducen el sulfato a sulfuro, ocasionando la precipitación de los metales.

Tal alternativa tiene la desventaja que tiene que haber condiciones propicias para el desarrollo del microorganismo y para que lleve a cabo la transformación deseada. En ocasiones, también los tiempos de tratamiento son de varios días, de acuerdo con la fisiología del microorganismo.

2.5.5 Intercambio iónico

Es el intercambio de iones entre una fase sólida y el líquido circundante al sólido. Inicialmente, el intercambio iónico fue confinado a reacciones superficiales, pero estas reacciones fueron gradualmente remplazadas por estructuras de tipo gel donde los sitios de intercambio estuvieron disponibles a lo largo de la partícula.

Las resinas de intercambio iónico son polímeros que son capaces de intercambiar iones particulares dentro del polímero con iones de una solución que pase a través de ella. Tal habilidad también es vista en varios sistemas naturales tales como suelos o células vivientes. Las resinas sintéticas son usadas primariamente para purificar agua, pero también hay otras aplicaciones incluyendo la separación de elementos. Las resinas son preparadas como perlas esféricas de 0,5-1,0 mm de diámetro. En una escala molecular, la estructura es abierta; esto significa que una solución que es pasada por la resina puede fluir por el polímero entrecruzado teniendo íntimo contacto con los sitios de intercambio. La afinidad de resinas de ácido sulfónico por cationes, varía con el tamaño iónico y la carga del catión. Generalmente la afinidad es aumentada por iones grandes con alta valencia. [42]

Sengupta y Sengupta (2001) usaron partículas finas de polímero quelatante en láminas de PTFE poroso para remover selectivamente pequeñas cantidades de metales pesados precipitados en grandes cantidades de lodos o suelos.

Valverde *et al.* en el 2001 y Petrus y Warchol en el 2003, estudiaron los equilibrios de intercambio de varios metales pesados con el sodio en Amberlite y clinoptilolita, respectivamente, para evaluar su uso en remoción de tales metales pesados en efluentes de tipo industrial.

Vaca, M. *et al.* (2001) estudiaron la clinoptilolita, para remover metales por intercambio iónico, específicamente Pb(II), Cd(II) y Cr(VI) en reactores batch. El intercambio ocurre, previa formación de hidroxocomplejos aniónicos. Una desventaja importante en este trabajo es que la eficiencia del proceso se puede ver disminuida por la presencia de ligandos que formen complejos con accesibilidad y/o afinidad reducida por el intercambio iónico.

Çulfaz y Yağiz (2004) trabajando en el estudio de materiales para intercambio iónico, también trabajando con la clinoptilolita, encontraron en ella un potencial material para remover metales por intercambio iónico, sin embargo reportan variaciones en la composición, lo cual impacta directamente en la capacidad de intercambio del material.

Desventajas:

- Algunas sustancias, tales como materia orgánica o Fe(III) pueden hacer que falle la resina.
- Puede haber efecto competitivo al haber varios iones presentes.
- Alto costo de las resinas.

- La presencia de Ca, Mg y Na disminuye el rendimiento de intercambio debido a que pueden saturar la resina.
- Las resinas no son muy tolerantes a los cambios de pH.
- La solución contaminada debe ser previamente tratada para eliminar los materiales en suspensión. [34]

2.5.6 Ultrafiltración y Microfiltración

La diferencia sustancial entre los diferentes tipos de filtración son los rangos de tamaño de partícula que pueden ser retenidos.

Las membranas de microfiltración (MF) han sido desarrolladas en la base de la exclusión de tamaño de partícula. La funcionalización de membranas con apropiados grupos quelantes permite el tratamiento de aguas con metales pesados a baja presión y altas velocidades de salida. Tales adsorbentes con grupos funcionales pueden ser unidos a los poros de las membranas como ligandos poliméricos. [48]

Bhattacharyya y Ritchie (2002) reportaron que el uso de membranas de microfiltración basadas en sorbentes conteniendo múltiples grupos funcionales poliméricos, es una técnica nueva para lograr una alta capacidad de adsorción de metales bajo condiciones de flujo conectivo. Estos sorbentes son formados por la unión de varios poliaminoácidos (PM 2500-10000), tales como ácido poliaspártico (adsorción de cationes), poliarginina (sorción de oxianión) y policisteína (intercambio de quelación), directamente en la superficie de membrana porosa. Dado que estos sorbentes han sido

también encontrados con alta selectividad con metales no tóxicos como Ca, son candidatos ideales para procesamiento híbrido con ósmosis inversa y nanofiltración.

Genç *et al.* (2003) evaluaron el desempeño de un nuevo adsorbente, membranas compuestas por Porción Green H-4G inmovilizadas en poli hidroximetacrilato (HEMA)/quitosán, para la remoción de tres metales pesados tóxicos: Cd, Pb y Hg de sistemas acuáticos. Las membranas quelatantes de metales son materiales promisorios como adsorbentes comparando con perlas convencionales debido a que no son comprimibles y ellos eliminan limitaciones de difusión interna.

Alpatova *et al.* (2004), trabajaron con membranas de ultrafiltración de acetato de celulosa para retener especies de diferentes pesos moleculares para remoción de metales pesados en aguas naturales conteniendo sustancias húmicas.

Jolanta Bohdziewicz (2000) estudió como los iones cromo (VI) son selectivamente acomplejados por el cloruro de hexadecilpiridina para formar un compuesto cuyo tamaño de partícula permite ser retenido por la membrana de ultrafiltración, dejando pasar otros iones que es deseable permanezcan en el agua.

Reddada, Z. *et al.* (2003) estudiaron la adsorción de plomo y cadmio en polisacárido en reactores de membrana. El proceso involucra reactores agitados semi-batch para el paso de adsorción y un proceso de microfiltración en orden para confinar las partículas. Debido a su baja afinidad por el biosorbente, se encontró que en el caso del cadmio es más rápido que en el plomo. Los resultados experimentales mostraron que

el biosorbente es una solución interesante de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con iones.

Müslehiddinoğlu, J. *et al.* (1998) publicaron su trabajo sobre Ultrafiltración Reforzada por Polímero (PEUF por sus siglas en inglés), la cual usaron para remover Cd y Hg en presencia de polietilenamina.

Desventajas:

- Este tipo de procesos son afectados por la fuerza iónica debido a la repulsión electrostática entre los iones y los ligandos poliméricos.
- Se requieren altas presiones para hacer pasar la solución a tratar por las membranas.
- Es crítica la concentración de sólidos suspendidos, ya que saturan la membrana.
- Las membranas al reemplazarlas con caras.

2.5.7 Reducción

En este proceso se busca por medio de una reacción de óxido-reducción, transformar algún contaminante en alguna especie menos dañina al ambiente. El mejor ejemplo es la reducción de Cr(VI) a Cr(III). Son bien conocidos los efectos del primero en el medio ambiente y se sabe también que la especie trivalente es más amigable con el entorno.

Kožuh, N. *et al.* (2000) estudiaron la reducción de cromo hexavalente con sustancias húmicas de suelos, haciéndolo menos tóxico y móvil. El Cr(III) puede ser precipitado fácilmente como Cr(OH)₃.

Wittbrodtand y Palmer (1996) estudiaron los procesos de oxidación y reducción de cromo soluble en varios tipos de suelo. Los factores que afectan los procesos son el pH, la composición y el contenido de materia orgánica, que dependieron del tipo de suelo.

Ozer, A. *et al.* (1997) estudiaron la reducción de Cr(VI) por lana de acero y la precipitación del cromo reducido por CaCO₃ y solución de NaOH en sistemas continuos y batch, respectivamente. Fueron estudiados los efectos de las concentraciones iniciales del ácido y Cr(VI), flujo volumétrico y temperatura de solución en la reducción del Cr(VI). Los resultados mostraron que la reducción de Cr(VI) se incrementa con la concentración del ácido. Los iones Cr(III) y Fe(III) en la solución, fueron completamente precipitados usando solución de NaOH en apropiadas condiciones. Se concluyó que el CaCO₃ podría ser usado como precipitante barato para Cr(III). Sin embargo los iones hierro en la solución reducida podrían no ser completamente removidos usando este agente precipitante.

La principal desventaja, es que el contaminante no es removido realmente, sino que es transformado en una especie menos peligrosa.

2.5.8 Biosorción

Muchas levaduras, hongos, algas, bacterias y cierta flora acuática tienen la capacidad de concentrar metales a partir de soluciones acuosas diluidas y de acumularlas dentro de la estructura microbiana. Actualmente los procesos biotecnológicos más eficientes utilizan la biosorción y la bioprecipitación, pero otros procesos tales como la unión a macromoléculas específicas pueden tener un potencial en el futuro. El término biosorción es usado para abarcar la utilización por la biomasa total (viva o muerta) vía mecanismos fisicoquímicos tales como la adsorción y el intercambio iónico. El mecanismo de utilización metabólica es usado cuando se utiliza la biomasa viva. [54]

Sang-Yun *et al.* (2001) reportan la biosorción de Cr(III) por *Ecklonia sp.* Encontraron por FTIR al menos tres grupos funcionales en la biomasa que sirven para unirse al metal y así removerlo.

Cabantingan *et al.* (2001) estudiaron a *Sargassum siliquosum* para remover cromato de efluentes industriales a un pH entre 2 y 3.

Viamajala *et al.* (2002), estudiaron el mecanismo de la reducción de Cr hexavalente con *Shewanella oneidensis*, donde el nitrato o el fumarato fungen como aceptores de electrones y el lactato como donador de electrones.

Huang y Huang (1996) trabajaron en la biosorción de Cu(II) por biomasa fúngica por ambos modos, batch y en columna. Dos especies, *Aspergillus oryzae* y *Rhizopus*

oryzae, fueron usadas en este estudio. La especie *A. oryzae* muestra una clara ventaja en la remoción de cobre comparada con otros adsorbentes. El lavado con ácido mejora la capacidad de adsorción y no solo es un pretratamiento, sino un paso de regeneración en el proceso de remoción. Cultivando *A. oryzae* en forma de “pellets” es un medio efectivo de inmovilizar el micelio. El método establecido provee el más alto rendimiento, y uniformidad en el tamaño de partícula, lo cual es efectivo en separación líquido-líquido.

Klimmek *et al.* (2001) trabajaron con treinta especies de algas para determinar su poder de remoción en Cd, Pb, Ni y Zn. La especie que destacó fue *Lyngbya taylorii*.

2.5.9 Acomplejamiento

Es una técnica en la cual se hace uso de un compuesto inorgánico, pero sobre todo orgánico que tenga la capacidad de formar quelatos con metales pesados. Tales quelatos luego pueden ser removidos por extracción del agua a tratar. La principal desventaja de este proceso es que normalmente los agentes acomplejantes son caros y tóxicos. En algunos casos pueden descomponer en fragmentos aun más tóxicos que el sustrato original.

Denizli *et al.* (1998) incorporaron ditiocarbamato en microperlas de poliestireno para la remoción de Hg.

Kumar *et al.* (2000) usaron paja tratada con álcali y xantato de paja para la remoción de Cr(III). Los xantatos forman complejos con el cromo a través del azufre. En este estudio, la regenerabilidad del material es un punto pendiente.

Orlando *et al.* (2004) prepararon materiales acomplejantes a partir de bagazo de caña de azúcar y diversos reactivos con grupos quelatantes usando microondas. Aquí el problema es la afinidad entre los reactivos y el material soporte para que en primer lugar haya reacción y en segundo lugar que tal reacción se de en rendimientos adecuados.

Matlock *et al.* (2002) trabajaron con trimercaptotriazina, tiocarbonato de sodio/potasio y dimetilditiocarbamato de sodio como agentes acomplejantes para remover Cd(II), Cu(II), Fe(II), Pb(II) y Hg(II) en aguas residuales.

2.5.10 Barreras reactivas permeables

En este método de eliminación de contaminantes de aguas en columnas, se coloca algún material reactivo en el cual ocurran diversos tipos de fenómenos químicos: corrosión, reacciones óxido-reducción, adsorción, precipitación, etc. que resulte en la formación de oxihidróxidos, sulfatos, etc., que conlleve a la remoción de los metales. Desventajas: Los precipitados formados gradualmente llenarán los poros y cubrirán la superficie del medio reactivo, reduciéndose la reactividad, permeabilidad y eficiencia a mediano plazo de estos sistemas. [74]

Park *et al.* (2002) usaron clinoptilolita de diferentes tamaños de partícula como barrera reactiva permeable para el tratamiento de amonio, plomo y cobre por medio de intercambio iónico.

Alonso y Pantelides (1996) emplearon membranas porosas como una barrera entre fases acuosa y orgánica para proveer un medio de remoción selectiva y enriquecimiento de solutos de corrientes acuosas. Ellos modelaron y simularon un proceso usando Aliquat 336[®] para la remoción de Cr(VI).

Denzili *et al.* (1997) trabajaron en membranas líquidas soportadas que también tienen un potencial como removedoras de metales pesados, las cuales son básicamente tres fases de proceso de extracción de membrana. Dos fases inmiscibles están separadas por una fase de membrana, inmiscible con las otras dos fases. La extracción de soluto es lograda mediante la transferencia de masa entre las dos fases inmiscibles a través de la membrana. En este estudio se propone usar una membrana, no como un control de la transferencia de masa como en el caso de membranas líquidas soportadas, sino como una matriz acarreadora de una membrana basada en un sistema sorbente el cual puede ser aplicado en varias maneras, incluyendo como un módulo de membrana tipo espiral. Esta membrana de afinidad usando un polímero macroporoso, poli(2-hidroxietilmetacrilato (poliHEMA), el cual tiene la característica de hincharse, fue preparado por fotopolimerización iniciada por UV de HEMA en presencia de un iniciador. Un colorante de afinidad es incorporado covalentemente.

2.5.11 Extracción

Trtić-Petrović *et al.* (2002) estudiaron la extracción soportada en membrana líquida o extracción no dispersiva en solvente, la cual consiste en dos procesos: extracción de la fase donadora en un solvente orgánico situado en los poros de la membrana y una extracción de la fase orgánica en otra fase aceptora. Estas dos

extracciones ocurren simultáneamente. Para hacerlo con eficiencia, el soluto debe estar en la forma activa en la fase donadora, es decir, en la forma en la que el soluto pueda ser disuelto en la fase orgánica de la membrana.

Velizarova *et al.* (2004) trabajaron en la remoción de Cr y Cu de residuos de madera tratada con arsenato de cobre cromado usando diversas soluciones acuosas (NaCl, ácido fórmico, ácido oxálico, y EDTA) para extraer dichos metales y posteriormente removerlos por electrodiálisis.

2.5.12 Separación magnética

En este proceso son usados magnetos para separar materiales ferromagnéticos y diamagnéticos de los minerales mediante separación magnética de alto gradiente.

Ebner *et al.* (1997) concluyeron que mediante esta técnica es posible separar nanopartículas paramagnéticas de una solución.

Rikers *et al.* (1998) trabajaron en la separación magnética de alta intensidad como una variante en los clasificadores de sólidos y así mejorar su capacidad de separación de metales.

Denzili *et al.* (1998) estudiaron el uso de microperlas magnéticas de polivinilbutiral conteniendo Cibacron Blue F3GA[®] en la adsorción-desorción de algunos iones de metales pesados, Cu(II), Cd(II), y Pb(II) de soluciones acuosas conteniendo diferentes cantidades de estos iones y a diferentes valores de pH. La afinidad de las

microperlas fue preparada modificando el método de evaporación del solvente. Un colorante de afinidad, Cibacron Blue F3GA[®], fue enlazado covalentemente a la matriz.

La desventaja más importante es que los metales a remover deben tener propiedades magnéticas para poder ser separados.

2.5.13 Radiación ionizante

Chaychian *et al.* (1998) por medio de un haz de electrones e irradiación gamma de los metales en su forma catiónica, como Pb y Hg, lograron reducirlos por electrones hidratados y átomos de hidrógeno a estados de valencia mas bajos o de cero, que eventualmente pueden precipitar de la solución.

Ponomarev *et al.* (1997) emplearon un método combinado de adsorción e irradiación con un haz de electrones para la eliminación de Hg(II) y Cr(VI) en agua, usando sorbentes de origen vegetal. Consiste en la adición de materiales como celulosa, carboximetilcelulosa, almidón, harina de trigo en agua y la subsiguiente irradiación con un haz de electrones, sedimentación y filtración de aditivos con el Hg o Cr capturado. El método está basado en el efecto sinérgico de la acción combinada de la irradiación y el sorbente. Los mejores resultados fueron obtenidos con la harina de trigo. La coagulación de partículas sorbentes y la formación de nuevos centros de adsorción en el adsorbente pueden formar parte de los resultados de la irradiación. Esto puede conducir a la captura de metales pesados y como consecuencia, su remoción con el precipitado por filtración.

2.5.14 Adsorción

Las fuerzas intermoleculares desequilibradas que existen en la superficie de un sólido como el carbón activado, provocan la atracción o repulsión de las moléculas que se encuentran en la interfase entre una solución líquida y la superficie de un sólido. De esta forma las moléculas que tienen cierta afinidad por el sólido se acumulan en la superficie del sólido y a este fenómeno se le conoce como adsorción. La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación de sustancias sobre una superficie o interfase. [17]

El carbón activado es el adsorbente mas ampliamente usado en tratamientos de aguas, tratamiento avanzado de aguas residuales y en el tratamiento de ciertas aguas residuales conteniendo compuestos orgánicos industriales, debido a que adsorbe una amplia variedad de sustancias orgánicas y su uso es económicamente viable. En tratamientos de aguas es usado para remover compuestos que causen un sabor, olor y color que cuestionen la calidad del agua. [28]

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros en puntos específicos. Puesto que los poros son generalmente muy pequeños, el área de la superficie interna es varios órdenes de magnitud superior al área externa y puede alcanzar valores tan elevados como 2 000 m²/g. Una gran ventaja es que el adsorbente puede regenerarse con el fin de obtener el adsorbato en forma concentrada o prácticamente pura.

El término adsorción es usado para describir cada tipo de captura de una sustancia de la superficie externa de sólidos, líquidos o mesomorfos, así como de la superficie interna de sólidos porosos o líquidos. [14]

Dependiendo del tipo de interacción involucrada, adsorción puede ser clasificada como sigue:

a) Adsorción física: Es también llamada fisisorción, no hay intercambio de electrones, sino atracciones intermoleculares entre sitios energéticos favorables y por consiguiente es independiente de las propiedades electrónicas de las moléculas involucradas. Es caracterizada por energías de interacción comparables a calores de vaporización (condensación). El adsorbente es retenido en la superficie por fuerzas relativamente débiles de van der Waals y pueden ser formadas multicapas con aproximadamente el mismo calor de adsorción. El calor de adsorción para fisisorción es en la mayoría de los casos de unas pocas kcal/mol y por consiguiente este tipo de adsorción es estable solamente a temperaturas debajo de 150°C. La naturaleza de la adsorción es no disociativa y reversible. La cinética de adsorción es rápida, debido a que es un proceso no activado.

b) Adsorción química: También llamada quimisorción involucra intercambio de electrones entre los sitios superficiales específicos y moléculas de soluto, y como resultado un enlace químico es formado. Es caracterizada por energías de interacción entre la superficie y adsorbato comparables a las fuerza de enlaces químicos (decenas de

kcal/mol), y es consecuentemente mucho mas fuerte y estable a altas temperaturas que la fisisorción. Generalmente solo una capa molecular simple puede ser adsorbida. La naturaleza de la adsorción es frecuentemente disociativa y puede ser irreversible. La cinética de adsorción es muy variable y frecuentemente es un proceso activado.

c) Adsorción electrostática (intercambio iónico): Es un término reservado para fuerzas atractivas de Coulomb entre iones y grupos funcionales cargados y es comúnmente clasificada como intercambio iónico.

Quando las especies del adsorbato viajan entre los átomos, iones, o las moléculas del adsorbente, el fenómeno de absorción toma lugar y esto discrimina absorción del principal fenómeno de adsorción que toma lugar en la interfase.

La adsorción de varias sustancias de sólidos es debido al incrementada energía libre superficial de los sólidos debido a su extensiva superficie. De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, esta energía ha sido reducida y esto es logrado por la reducción de la tensión superficial vía la captura de sustancias extrínsecas.

Hay dos tipos de influencias competitivas que pueden ocurrir: a) repulsión entre la nube de electrones en los átomos que forman la superficie y aquella de la molécula y b) fuerzas de atracción nuclear. La atracción nuclear tiene un radio mucho mas corto de influencia y como resultado del balance de estas dos fuerzas, hay una caída en la curva de energía potencial en una distancia corta de la superficie. Las moléculas o átomos que alcanzan esta caída son atrapados en la energía potencial y no pueden escapar, a menos que obtengan suficiente energía cinética para ser desorbidos.

La superficie puede ser caracterizada como externa cuando involucra protuberancias o cavidades con un ancho más grande que la profundidad, o como interna cuando involucra poros y cavidades que tienen profundidades más grandes que el ancho. Todas las superficies no son realmente lisas y exhiben valles y picos a un nivel microscópico. Estas áreas son sensibles a campos de fuerza. En estas áreas, los átomos del sólido pueden atraer átomos o moléculas de un fluido cercano.

La propiedad más importante de los materiales adsorbentes, la propiedad que es decisiva para el uso del adsorbente, es la estructura del poro. El número total de poros, su forma y tamaño determina la capacidad de adsorción y la velocidad de adsorción dinámica del material.

La porosidad es una propiedad de sólidos que es atribuida a su estructura y es evidente por la presencia de poros entre estructuras supermoleculares internas. No es considerada como una propiedad intrínseca de los sólidos, pero depende del tratamiento de los materiales. La porosidad puede ser desarrollada por la agregación de partículas así como del desprendimiento de una parte de masa del sólido. Los poros formados durante el segundo proceso son comparables en forma y tamaño con las partículas desprendidas.

Las moléculas adsorptivas se transportan a través de los macroporos a los mesoporos y finalmente entran a los microporos. Los microporos usualmente constituyen la porción más grande de la superficie interna y contribuyen a la mayoría del volumen total de poro. Las fuerzas atractivas son más fuertes y los poros son ocupados a

presiones relativamente bajas en la microporosidad, y por consiguiente, la mayoría de la adsorción de adsorbatos gaseosos ocurre en esta región. De esta manera, el volumen total de poro y la distribución de tamaño de poro determinan la capacidad de adsorción. [14]

La velocidad de adsorción está limitada por uno de los diversos mecanismos de transporte de masa involucrados. Estos son: a) el movimiento del soluto del seno de la solución a la película líquida o capa límite que rodea al sólido adsorbente, b) la difusión del soluto a través de la película líquida, c) la difusión del soluto a través de las capilaridades o poros dentro del adsorbente y d) la adsorción del soluto en las paredes capilares o superficies. Weber (1972) encontró que en un sistema batch agitado o en una operación de flujo continuo operado a velocidades usadas en tratamiento de aguas o aguas residuales, la velocidad de adsorción está usualmente limitada por la difusión de película (b) o en algunos casos, por la difusión de poro (c).

La adsorción en fase líquida se debe a las interacciones entre los solutos en solución y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente sólido. Los principales factores que afectan a la adsorción son los siguientes: [15, 18]

1. La química del metal o complejo metálico que está en solución.
2. La concentración del soluto y la isoterma derivada.
3. El pH de la solución conteniendo las especies iónicas y el punto de carga cero (PCC) y el punto isoelectrico (PIE).
4. El origen del carbón, su área superficial, y la porosidad, incluyendo volúmenes en microporosidad estrecha y ancha.

5. La composición química de la funcionalidad de oxígeno, la cual es dependiente de su método de formación, por ejemplo de oxígeno molecular, dióxido de carbono, ácido nítrico, ácido fosfórico, peróxido de hidrógeno, ozono y peroxidisulfato de amonio.
6. El tamaño de las especies que se adsorben, que es el ion hidratado en el rango de 1,0 – 1,8 nm es de importancia en carbonos con volúmenes significantes de microporosidad estrecha.
7. Temperatura

Ventajas: [35]

- Altamente efectivo a muy bajas concentraciones de metal.
- Fácil de operar
- Permite la fijación de metales en presencia de otros cationes.
- La recuperación de metales pesados es posible.
- El adsorbente puede ser regenerado.
- Es posible remover compuestos difíciles de tratar y/o tóxicos.
- Instalación y mantenimientos simples.
- Capacidad de automatizar completamente los sistemas
- Una gran variedad de adsorbentes disponibles.

En conclusión, aunque existen otros métodos más sofisticados, la adsorción con carbón activado sigue siendo un proceso que da buenos resultados, factible para la industria local y que en este estudio, se trató de lograr una mejora, para mejorar la

rentabilidad. Es un material que por sí solo no presenta toxicidad, aunque eso no significa que no tenga que manejarse con cuidado. El carbón es un material que presenta altas capacidades de adsorción para una gran variedad de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos. Las múltiples fuentes para el adsorbente, lo cual hace que sea sustentable y van desde materiales renovables hasta materiales de desperdicio.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Etapas del trabajo

En esta sección se describirá la etapa experimental del presente trabajo, el cual consiste de:

a) Caracterización del adsorbente: Realización de algunos análisis para conocer las características del adsorbente, que incluyen: Análisis de IR, determinación de punto de carga cero, área superficial, distribución de poros, determinación de concentración de sitios ácidos y básicos, promedio y distribución de tamaño de partícula y capacidad de intercambio catiónico.

b) Experimentos preliminares: Trabajo que se hace para conocer la experimentación, y determinar con que problemas nos podemos topar y establecer formalmente las condiciones para el trabajo próximo.

c) Optimización de condiciones: Mediante un diseño factorial se establecieron las mejores condiciones.

d) Cinéticas de adsorción: Una vez establecidas las condiciones óptimas, se determinaron los tiempos en llegar al equilibrio para cada uno de los metales estudiados.

e) Isotermas de adsorción: Se evalúa el efecto de la temperatura (30-60°C) sobre la capacidad de adsorción a diferentes concentraciones de metales (5-150 mg/L).

f) Experimentos en multietapas: Son el alma del trabajo, en ellos se va a probar la hipótesis propuesta.

g) Experimentos de desorción: Como parte de la viabilidad económica, es importante lograr la recuperación del adsorbente.

3.2 Soluciones y reactivos usados

Para la preparación de las soluciones de todos los experimentos se usaron dicromato de potasio sólido ($K_2Cr_2O_7$) marca CTR y cloruro de zinc ($ZnCl_2$) marca Jalmek. Los estándares para la medición de metales por absorción atómica fueron, en el caso de cromo, una solución de $1\ 000 \pm 10$ mg/L marca Hach. En el caso del zinc, una solución $1\ 000 \pm 1\%$ mg/L marca Fisher.

Con estas soluciones se preparó una solución stock para cada metal de 50 mg/L. Con la solución stock se prepararon las soluciones de trabajo que se describen en la tabla 5.

TABLA 5.

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE TRABAJO PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN.

Concentración solución de trabajo, mg/L	Alícuota tomada de solución stock, μL	Aforación, mL
0,15	150	50
0,35	350	50
0,55	550	50
0,75	750	50

Las soluciones buffer usadas para la calibración del potenciómetro fueron de pH 7 y 4 marca Orión. Se usaron soluciones al 1% de ácido nítrico e hidróxido de sodio para los ajustes de pH durante los experimentos de adsorción. El ácido se preparó a partir del ácido concentrado marca Jalmek. La sosa se preparó a partir del reactivo sólido marca CTR.

Para las pruebas de caracterización se usaron diversos reactivos. En la determinación de de punto de carga cero, se emplearon HCl y NaOH (0,1 N) preparados de la marca Jalmek, NaCl de la marca CTR, biftalato de potasio marca DEQ y nitrógeno grado industrial marca INFRA. Para la determinación de sitios ácidos y básicos se usaron las soluciones de HCl y NaOH ya descritas. Para la capacidad de intercambio catiónico se usaron acetato de sodio marca DEQ, alcohol isopropílico marca Fisher y acetato de amonio marca DEQ. Para los experimentos de desorción de carbón gastado se usaron ácido sulfúrico concentrado marca Merck y ácido nítrico concentrado marca Jalmek. En general todos los reactivos y soluciones son del laboratorio de Ingeniería Química I, o en su defecto del almacén general de la Facultad de Ciencias Químicas.

3.3 Adsorbente

El carbón usado en los experimentos es de tipo granular marca Jalmek, el cual antes de emplearlo en los experimentos de de adsorción se sometió a una separación física por diferencia de densidades. Una porción de carbón granular se suspendía en agua destilada, sedimentando una parte del material y flotando otra, la cual era la mayoritaria. La porción superior (la de menor densidad) se descartaba, mientras que con la porción sedimentada se trabajó. Se secó a 95-100°C por 6 horas y se procedía a moler en licuadora, en dos períodos de 30 segundos cada uno a máxima velocidad, siendo de dos velocidades.

3.4 Equipos e instrumentos

Los equipos donde se realizaron los experimentos de adsorción son agitadores orbitales con temperatura controlada, comúnmente llamados “shakers” de la marca Barnstead modelos Q4000 y Q5000, que se muestran en la figura 6.





Figura 6. Agitadores orbitales donde se llevaron a cabo experimentos de adsorción.

Se usó una centrífuga marca Thermo Electron Corp. modelo Centra-CL2 para la separación del carbón en muestras y preparar las muestras para el análisis. La medición de pH se realizaba en un potenciómetro marca Orión modelo 3 Star. Las mediciones de volumen se realizaron con una micropipeta de volumen variable de rango 50-1 000 μL marca Biopette. Los cinco equipos están localizados en el laboratorio de Ingeniería Química I que está en el CELAES.

El equipo donde se realizaron los análisis de metales por espectroscopia de absorción atómica es un Thermo Jarrell Ash modelo AA-Scan-1. La medición de tamaño

partícula promedio y distribución fue realizada en un equipo Malvern modelo Mastersizer 2000, el cual se muestra en la figura 7.

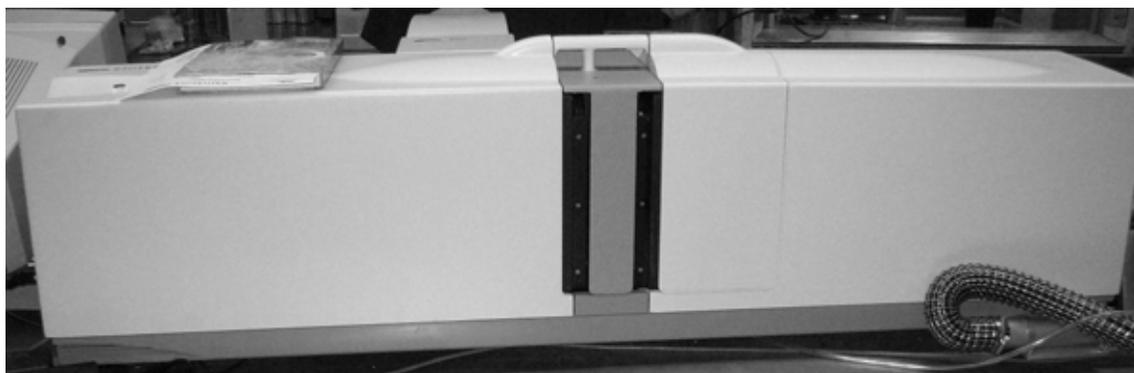


Figura 7. Malvern Mastersizer 2000 E y accesorio Hydro 2000MU.

Las pesadas de los reactivos fueron realizadas en una balanza analítica marca A&D Company LTD modelo ER180-A y en una balanza granataria marca AND modelo HF3000G. Los cuatro equipos se encuentran localizados en el laboratorio de desarrollo y servicio técnico de PYOSA Inorgánicos.

La medición de área superficial y distribución de poros fue realizada en un equipo Autosorb-1 marca Quantachrome, el cual se encuentra en el laboratorio de Sol-Gel y vía húmeda, en el CELAES, como el que se muestra en la figura 8.



Figura 8. Equipo para determinación área superficial y distribución de tamaño de poro.

Los espectros de infrarrojo del carbón se obtuvieron de un equipo de FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One con accesorio de muestra universal ATR, que es mostrado en la figura 9 y el cual está localizado en el laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.



Figura 9. Equipo de infrarrojo para la determinación de grupos superficiales.

3.5 Caracterización del adsorbente

3.5.1 Determinación del punto de carga cero

Al contactar un adsorbente sólido de cualquier tipo con una solución acuosa se genera una carga en la superficie del adsorbente como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie. La carga es función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la

naturaleza del sólido y del pH de la solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante porque ayuda a explicar la adsorción de iones y a elucidar el mecanismo de adsorción.

Las concentraciones de H^+ y OH^- adsorbidos sobre la superficie son iguales en el PCC y por lo tanto, la carga de la superficie es neutra. La carga superficial del carbón es positiva para valores de pH menores al PCC, neutra cuando el pH es igual al PCC y negativa para valores de pH mayores del PCC. Este comportamiento es típico de los carbones activados. La carga de la superficie de un adsorbente depende de las concentraciones superficiales de los sitios ácidos y básicos. El PCC de un adsorbente es ácido cuando la concentración de sitios ácidos es mayor que la de los sitios básicos y es básico cuando ocurre lo opuesto.

El método utilizado en este estudio se basa en la medición de pH de soluciones a diferentes concentraciones de HCl y NaOH, a una fuerza iónica controlada, antes y después de poner en contacto las soluciones con una cantidad determinada de carbón y haber dejado un tiempo de equilibrio para la neutralización de las soluciones. La metodología del punto de carga cero es descrito brevemente a continuación:

Primeramente se prepararon las soluciones a partir de soluciones patrón de HCl y NaOH aforando con una solución de NaCl en matraces de aforación de 50 mL de acuerdo a las cantidades mostradas en la tabla 6.

Se pesaron 0,1 g de carbón y se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. Se

tomaron 25 mL de cada una de las soluciones y se añadieron a los matraces con carbón. Se burbujeó nitrógeno por 5 minutos en cada uno de los matraces y se dejaron con agitación 48 horas en el agitador.

TABLA 6.
PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA DETERMINACIÓN DEL PCC.

No.	Vol. NaOH y HCl 0,1 N (mL)	NaCl 0,1 N
1	0,2	Aforar con NaCl 0,1 N
2	0,4	
3	0,8	
4	1,2	
5	1,6	
6	2	
7	3	
8	4	
9	6	
10	8	
11	10	

Al término de las 48 horas se midió el pH en cada una de las soluciones, haciendo lo mismo con los restantes 25 mL de cada solución que no contenían carbón. Se graficó pH en función el volumen de alícuota de HCl o NaOH con las que se prepararon las soluciones, fijando como “volumen negativo” los valores del HCl y como “volumen positivo” los de NaOH. Se hizo una tabla con valores de pH desde 2 hasta 11 (de 10 a 12 puntos) y de esas gráficas, por establecimiento de una ecuación, se obtuvieron los volúmenes de solución valorada interpolados del blanco y de las soluciones con carbón. Por cada valor de pH se obtuvieron de las gráficas dos datos de volumen.

Con la ecuación 7 se obtuvo el valor de carga superficial para cada valor de pH:

$$CS = \frac{C_{soln} (Vol_{Bco} - Vol_{ads}) F}{1000 \times AS \times m} \quad (\text{Ec. 7})$$

CS: Carga superficial (Coulomb/m²)

C_{soln}: Concentración de la solución valorada (mol/L)

Vol_{Bco}: Vol. de la gráfica del blanco que corresponde con ese valor de pH (L)

Vol_{Ads}: Vol. de la gráfica de las soluciones con adsorbente que corresponde con ese valor de pH (L)

F: Cte. de Faraday (96 484,56 Coulomb/mol)

AS: Área superficial (m²/g)

m: Masa del adsorbente, g

Se construyó la gráfica de carga superficial en función del pH. Donde la curva cruza al eje de las x, es el punto de carga cero.

3.5.2 Concentración de sitios ácidos y básicos

Para la caracterización del carbón, se determinó la concentración de sitios ácidos y básicos por el método de Boehm. Es bien conocido que en la etapa de carbonización y de la activación del material ocurre la formación de grupos funcionales en la superficie, conteniendo normalmente oxígeno. La presencia de tales grupos es de importancia al explicar el mecanismo de adsorción.

En solución acuosa las características de la superficie del adsorbente dependen de las interacciones entre los complejos superficiales y el agua. Dependiendo del pH de la

solución unos grupos funcionales de la superficie ceden protones y otros aceptan protones, algunos de ellos se encuentran en la figura 10. A los primeros se les conoce como sitios ácidos y los segundos como básicos.

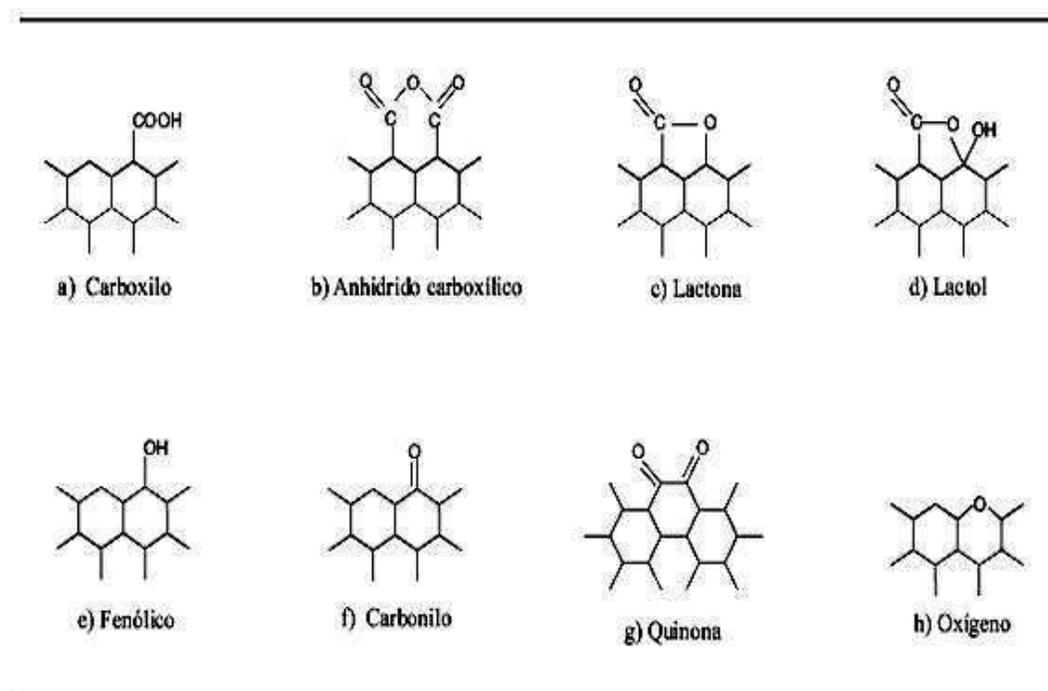


Figura 10. Estructuras de los grupos que comúnmente se encuentran en la superficie de los carbones.

Los sitios ácidos imparten carga negativa a la superficie del adsorbente, por lo tanto se pueden adsorber cationes debido a la atracción electrostática entre los sitios ácidos cargados negativamente y los cationes cargados positivamente. Por esta razón, los carbones activados que tienen sitios ácidos son excelentes adsorbentes de los cationes metálicos pesados como el Cd(II) y Zn(II). En el caso de los sitios básicos, éstos aceptan protones y tienen carga positiva, dando lugar a la adsorción de aniones.

Para la determinación de los grupos ácidos y básicos, es se realizó una titulación potenciométrica por retroceso, método de Boehm. Para la determinación de grupos ácidos (carboxílicos, fenólicos y lactónicos), el material se puso en una solución valorada de hidróxido de sodio, cuyo exceso fue titulado posteriormente con solución valorada de ácido clorhídrico. Para los sitios básicos se efectuó un procedimiento inverso al de sitios ácidos.

En un matraz volumétrico de 50 mL se colocaron 1 g de carbón y se aforaron con una solución patrón de HCl ó NaOH (0,1 N). La temperatura del sistema fue mantenida a 25°C por un baño de temperatura constante durante 5 días, cuidando de agitar el matraz 2 veces al día. Al final de la etapa experimental, se tomó una alícuota de 10 mL y se tituló con HCl o NaOH (0,1 N) según fuera el caso. La titulación fue realizada por duplicado. [15, 18, 88, 94]

El cálculo de la concentración de sitios ácidos y básicos se realizó mediante las ecuaciones 8 y 9.

$$C_s = \frac{V_o(C_o - C_f) \times 1000}{m} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde:

C_o = Concentración inicial de la solución neutralizante, eq/L.

C_f = Concentración final de la solución neutralizante, eq/L

C_s = Concentración de sitios, meq/L

V_o = Volumen inicial de la solución neutralizante, L

m = Masa del adsorbente, g

$$C_f = \frac{V_T C_T}{V_m} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde:

C_f = Conc. final de la solución neutralizante, eq/L.

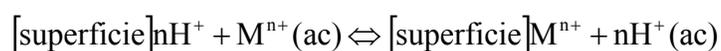
V_m = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, L.

V_T = Volumen gastado de la solución titulante, L.

C_T = Conc. de la solución titulante, eq/L.

3.5.3 Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico, se realizó para determinar la capacidad de colocar cationes en la estructura del adsorbente. Con la presencia de grupos oxigenados se favorece la interacción de los cationes con tales grupos. Este proceso puede ser considerado como una reacción de intercambio iónico con la participación de los grupos superficiales ácidos: [88]



El carbón se satura con iones sodio, al ponerlo en una solución de acetato de sodio en tres ocasiones sucesivas. Posteriormente el carbón es lavado en tres ocasiones con alcohol isopropílico para remover los iones sodio libres. Se satura el carbón con solución de acetato de amonio, con el fin de intercambiar los iones sodio por los iones amonio.

Los primeros se liberan en la solución, en donde son cuantificados por espectroscopia de emisión. Dividiendo los miliequivalentes de sodio encontrados entre el peso del adsorbente, se calcula la capacidad del intercambio catiónico.

Este parámetro da un indicativo de la capacidad del material para intercambiar cationes. Se determinó pesando 0,5 g del adsorbente y al cual se añadieron 50 mL de acetato de sodio 1 N en un tubo para centrifuga de 50 mL, dejando en contacto por 24 h con agitación ocasional y al cabo de ese tiempo se separaron por decantación. Esta operación fue realizada en tres ocasiones. Se descartan los tres sobrenadantes. Posteriormente se hizo un lavado con 50 mL de alcohol isopropílico para extraer el sodio remanente, separando por decantación y también realizado en tres ocasiones. Se descartan las tres fases alcohólicas. Se añadieron 50 mL de solución de acetato de amonio (1 N) y se agitó ocasionalmente en un período de 24 horas, separando la fase acuosa por decantación. Se realizó en tres ocasiones. Los extractos acuosos se estuvieron guardando hasta que se aforaron junto a un volumen de 250 mL en un matraz de aforación y en esta solución se determinó la concentración de sodio en el espectrofotómetro en el modo de emisión. Mediante la ecuación 10 se determinaron los miliequivalentes de sodio adsorbidos por cada 100 gramos de adsorbente:

$$CIC = \frac{[Na^+] \times V \times 100}{m \times PM_{Na}} \quad (\text{Ec. 10})$$

donde:

CIC: Capacidad de intercambio catiónico en meq/100 g

$[\text{Na}^+]$: Concentración de sodio en mg/L

V: Volumen en L de la solución donde se determinó la conc. de sodio

m: Masa en gramos de adsorbente

PM_{Na} : Peso molecular del sodio, 22,99 g/mol

3.5.4 Análisis de FTIR

Se realizó este análisis con el fin de determinar la presencia de ciertos grupos funcionales oxigenados, con los cuales pudiera haber una interacción con los metales, específicamente con el cromo.

La determinación se realizó en el equipo Perkin Elmer con el accesorio Universal ATR (Attenuated Total Reflectance) en el cual solo es necesario colocar una muestra del material en la ventana y hacer presión con la pequeña prensa. Dicha técnica es recomendada para este tipo de muestras. En este tipo de accesorio el espectro de la superficie de la muestra es obtenido colocando la superficie del carbón en contacto íntimo con un elemento reflectante adecuado. Así se pone una restricción en el espesor de la muestra, debido a que involucra la medición de la señal de IR, la cual es reflejada de la superficie del carbón y no la señal transmitida. El elemento reflectante usado en tales investigaciones es generalmente un prisma trapezoidal, y la muestra es colocada en uno o ambos de las superficies reflectantes. El haz generalmente entra en ángulo recto a uno de las caras terminales y es reflejada alrededor de 25 veces antes de distribuirse por el elemento reflejante. Las diferencias en los índices de refracción de la muestra y de la superficie reflectante determina la penetración del haz de IR en la superficie de la

muestra. La mayoría de los elementos reflectantes comúnmente usados son cristales puros de AgCl, TiBr y Ge los cuales tienen índices de refracción de 2,0, 2,4 y 4,0 respectivamente. Esta técnica ha sido exitosamente usada en carbones. [16, 18 y 90]

3.5.5 Área superficial

En virtud de que la adsorción es un fenómeno superficial entonces es importante que los adsorbentes sólidos posean una considerable área de contacto por unidad de masa del adsorbente. La única manera práctica de lograr esto es que el adsorbente sólido sea poroso. Las propiedades de la estructura porosa del adsorbente se les conoce como propiedades de textura, las cuales incluyen el área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros. Estas propiedades se determinan por medio de un equipo de fisisorción de nitrógeno líquido y usando varios métodos para interpretar los datos de fisisorción, entre éstos destaca el método BET. [94]

La estructura porosa de un material adsorbente depende del precursor o materia prima que se usó para prepararlo así como del procedimiento de preparación y activación. El área específica de un material adsorbente corresponde al área interna de los poros y al área externa de las partículas del adsorbente. Normalmente, la contribución del área externa al área específica es demasiado pequeña y se puede considerar insignificante. La estructura porosa de un adsorbente puede estar formada por poros de diferentes tamaños. De acuerdo a su diámetro, los poros se clasifican en macroporos (diámetro de poro > 50 nm), mesoporos ($2 < \text{diámetro de poro} < 50$ nm) y microporos (diámetro de poro < 2 nm).

El área superficial y el volumen de poros están directamente relacionados entre sí ya que el área superficial de un adsorbente se debe principalmente a sus poros. El área específica afecta la capacidad de adsorción de un sólido poroso en fase líquida pero no es el único factor, ni es el más importante. Lo único que si se cumple es que el carbón con el área específica más pequeña tiene la capacidad de adsorción más pequeña. Es obvio que el área específica es importante en la adsorción en solución acuosa pero otros factores suelen ser más importantes. [15]

Como parte de la caracterización del carbón, el área superficial es un parámetro de suma importancia como indicativo de la capacidad de adsorción del material. El análisis se hizo por adsorción de N_2 a 77 K en un equipo Autosorb-1 marca Quantachrome. El análisis se dividió en tres etapas, la desgasificación del material, la adsorción y desorción de nitrógeno. La cuantificación se hizo por medio de un detector de conductividad térmica.

En el tubo de muestra se pesó de 0,5 a 1,0 g del adsorbente. La desgasificación se realizó por medio del calentamiento del material por medio de una manta térmica con paso de nitrógeno a 200°C por 12 horas para remover la humedad y/o gases adsorbidos, que si no se eliminan del material, ocasionarán que los sitios estén ocupados. Después de la desgasificación, se dejó enfriar el tubo con muestra y se pesó nuevamente la muestra. La adsorción fue realizada a baja temperatura (-196°C), que es la temperatura del nitrógeno líquido) en el proceso ocurrió un cambio en la composición del gas que está circulando por el sistema, lo cual fue medido por el detector de conductividad térmica. En la etapa de desorción se realizó regresando el material a la temperatura ambiente, lo

cual ocasionó que el gas previamente adsorbido, se desorbiera, lo cual también fue cuantificado. Las mediciones realizadas de volumen en la adsorción y en la desorción en función de presión relativa del nitrógeno, fueron empleadas para graficar las isothermas de adsorción y desorción, mediante la técnica de BET multipunto. Mediante la ecuación modificada de Kelvin se obtienen los datos de diámetro con la distribución de tamaño de poro.

3.5.6 Tamaño de partícula del adsorbente

La importancia de este parámetro radica en que conocemos el promedio y la distribución de tamaño de partícula del adsorbente, lo cual es importante como indicativo del nivel de homogenización del material y del desempeño como material adsorbente.

En general se considera que en las partículas más pequeñas, el área superficial de los microporos puede ser más accesible porque en la molienda se pueden romper microporos que tienen boca en forma de “cuello de botella”, esto impide que solutos de cierto tamaño penetren dentro de los microporos y se adsorban. [15]

La medición de tamaño de partícula está basada en el grado de la refracción de la radiación de una fuente láser debido al tamaño de las partículas, dependiendo de esto es el ángulo de desviación de la luz, el cual es determinado por una serie de detectores colocados en diferentes posiciones del equipo. Usando la teoría de Mie, el algoritmo contenido en el programa es capaz de calcular la distribución de tamaño de partícula, necesiándose solamente los índices de refracción de material, de la fase líquida donde

se encuentre disperso y el índice de absorción que es un parámetro arbitrario que depende del color del material (mas oscuro, absorbe mas radiación y tiene un índice cercano a 1).

Las mediciones se realizaron en el Mastersizer 2000E usando el accesorio para muestras en vía húmeda Hydro 2000MU.

3.6 Pruebas experimentales

3.6.1 Preparación de las muestras para análisis

Para la medición de metales en absorción atómica, las muestras debieron ser sometidas a un procedimiento de preparación. Las muestras fueron centrifugadas a 3 000 rpm por cuatro minutos para separar el carbón de la solución. Posteriormente se tomó una alícuota de la solución sobrenadante, la cual dependía de la concentración esperada de la solución, ya que la dilución de la alícuota debía caer en el rango de concentraciones de la curva de calibración. Se ajustó el valor de pH con una o dos gotas de ácido nítrico concentrado y por último se aforó con agua destilada al volumen apropiado para llegar a la concentración en dicho rango. [88]

3.6.2 Medición de metales por espectroscopia de absorción atómica

La medición de los metales en las soluciones de los diferentes experimentos se realizó por medio de espectroscopia de absorción atómica. En esta técnica involucra la absorción de energía radiante producida por una fuente de radiación especial (lámpara), por átomos en su estado electrónico basal. La lámpara emite el espectro atómico de los

analitos, es decir, justo la energía que puede ser absorbida en una manera de resonancia. Los elementos son transformados en átomos en un atomizador. Cuando la luz pasa a través de la nube de átomos, ellos absorben parte de la radiación y hacen transiciones a niveles electrónicos de energías superiores.

Un monocromador es usado para seleccionar solo una de las longitudes de onda del elemento y un detector, generalmente un tubo fotomultiplicador que mide la cantidad de absorción. La cantidad de luz absorbida indica la cantidad de analito inicialmente presente. Dado que las muestras son usualmente líquidas o sólidas, los átomos de analito o iones deben estar vaporizados y atomizados.

Se preparó una curva de calibración previa con soluciones de 0,15 a 0,75 mg/L, cada vez que se realizaba la determinación de metales de muestras de experimentación. La preparación de las muestras se realizaba de manera tal que la concentración del metal produjera una absorbancia que estuviera en el rango de las soluciones de la curva de calibración. Las condiciones instrumentales del análisis, se describen en la tabla 7.

TABLA 7.
CONDICIONES INSTRUMENTALES PARA EL ANÁLISIS DE Cr(VI) Y Zn(II) POR ABSORCIÓN ATÓMICA.

Parámetros	Cr	Zn
Longitud de onda, nm	357,9	213,9
Anchura de rendija, nm	0,2	1,0
Corriente de lámpara, mA	6,0	4,0
Tipo de llama	Aire/acetileno	Aire/acetileno
Flujo de aire, L/min	13,5	13,5
Flujo de acetileno, L/min	2,9	2,0

3.6.3 Condiciones experimentales para las pruebas de adsorción

Los experimentos fueron realizados en sistema por lotes. Los experimentos fueron realizados en matraces Erlenmeyer de 250 mL y la agitación se realizó en agitadores orbitales. Todo el material de vidrio utilizado en la etapa experimental fue enjuagado con solución de HNO₃ al 5%.

Las soluciones de Cr(VI) y Zn(II) con las que se realizaron los experimentos, fueron preparadas tomando alícuotas de volumen apropiado, de diluciones de 5 000 y 10 000 mg/L, que se hicieron de soluciones maestras de 25 000 mg/L, la cuales se caracterizaron por espectroscopia de absorción atómica, previamente a la realización de los experimentos.

Posterior a la preparación de las soluciones de trabajo, se agregó la cantidad preestablecida de carbón seco y molido. El pH de la solución acuosa con el carbón quedaba ácido, es decir, entre 3 y 4, por lo que era necesario ajustar el pH con solución de hidróxido de sodio (0,1 N). La mezcla así preparada se puso en el interior del agitador, el cual ya se encontraba a la temperatura preestablecida y se ajustó la velocidad.

En la experimentación se mantuvo un control de pH agregando una cantidad pequeña de HNO₃ o NaOH según se requiriera. La medición y ajuste se hacía cada 15-20 minutos. Se determinaba el contenido de metales presente en las soluciones finales y

a partir de estos datos se calculaban los porcentajes de remoción y las capacidades de adsorción, mediante las ecuaciones 11 y 12.

$$\% \text{Rem} = \frac{(C_{in} - C_{eq}) \times 100}{C_{in}} \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde:

C_{in} = Concentración inicial, mg/L

C_{eq} = Concentración al equilibrio, mg/L

$$q_{ads} = \frac{(C_{in} - C_{eq}) \times V}{m} \quad (\text{Ec. 12})$$

q_{ads} = Capacidad de adsorción, mg/g.

V = Volumen de solución tratada con el adsorbente, L

m = Masa del adsorbente, g

3.6.4 Diseños de experimentos

Con el fin de encontrar el efecto las variables más significativas en los niveles de remoción, se planteó un diseño de experimentos factorial L_2^3 por cada uno de los metales. En la tabla 8 se muestran los niveles para cada una de las variables.

El tiempo fue de cinco horas para cada experimento. La temperatura fue 30°C y el volumen de trabajo de 150 mL. Es un diseño de 8 experimentos, los cuales se hicieron por triplicado.

TABLA 8.
VARIABLES Y NIVELES DE LOS DISEÑOS DE EXPERIMENTOS.

Factor	Nivel bajo (-)	Nivel alto (+)
pH	1,5	5
Velocidad agitación, rpm	100	250
Relación adsorbente/vol solución, g/L	5	10

En la tabla 9 se describen las condiciones experimentales para cada uno de los experimentos. Con los resultados de los diferentes experimentos fue posible conocer el efecto cuantitativo de cada uno de ellos en la variable de respuesta que en este caso es el porcentaje de remoción. Para obtener los efectos, se calculó el promedio de los porcentajes de remoción de los experimentos con el nivel bajo de pH (1,5) y de los experimentos realizados en el nivel alto y así sucesivamente se hizo con los demás factores (velocidad de agitación y relación adsorbente/vol. de solución) e interacciones (pHxVa, pHxRa, VaxRa, pHxVaxRa). Se obtuvo la resta del promedio de las respuestas de los experimentos en el nivel alto menos el promedio de las respuestas de los experimentos en el nivel bajo para cada uno de los factores, conservando el signo.

TABLA 9.
MATRIZ DE CONTRASTES DE EXPERIMENTOS.

No. exp	pH	Va	Ra
1	-	-	-
2	-	-	+
3	-	+	-
4	-	+	+
5	+	-	-
6	+	-	+
7	+	+	-
8	+	+	+

Va: Velocidad de agitación en el agitador orbital de temperatura controlada

Ra: Relación de masa de adsorbente por volumen de solución a tratar

Se hizo la suma de los valores absolutos de esas diferencias y finalmente se calculó el cociente de la diferencia de los promedios entre la sumatoria de valores absolutos de las diferencias, conservando el signo. Este el efecto cuantitativo de cada factor en el porcentaje de remoción. Si tiene signo negativo significa que para obtener mayores niveles de remoción, el nivel bajo es mejor y viceversa. A mayor valor absoluto, mayor efecto tiene esa variable en la respuesta. Con los promedios de las respuestas de los niveles altos y bajos fue posible construir gráficas de líneas que visualmente representan los efectos de las variables.

3.6.5 Cinéticas de adsorción

En esta etapa lo que se busca es encontrar el tiempo de equilibrio óptimo en el proceso. Con dicho fin, se realizaron experimentos de cinéticas de adsorción. Se hicieron con los metales por separado, partiendo de 150 mg/L en el Zn y 100 mg/L en el caso del Cr, tomando muestras a diferentes tiempos, las cuales eran centrifugadas y preparadas de acuerdo a lo descrito en la sección 3.6.1. Los experimentos se hicieron a 30°C, relación de adsorbente a volumen de solución de 10 g/L, pH 5 y 250 rpm, que en general fueron las mejores condiciones encontradas en los diseños de experimentos. Los experimentos se realizaron por un período de tiempo de cinco horas, tomando muestras a diferentes tiempos y por triplicado. En el diseño del proceso de adsorción, es importante contar con un modelo cinético y en este estudio los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y de difusión intrapartícula fueron utilizados. [98]

En modelo de pseudo primer orden está representado por la ecuación 13:

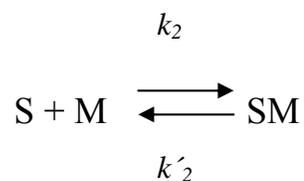
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Ec. 13})$$

Al integrar Ec. 13, se obtuvo la ecuación 14:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (\text{Ec. 14})$$

Para determinar los parámetros del pseudo primer orden, teniendo los datos de C_{eq} , vs. tiempo, se graficó el logaritmo de $(q_e - q_t)$ vs. tiempo, donde q_e es la capacidad al tiempo que se alcanza el equilibrio, q_t la capacidad al tiempo t y k_1 es la constante de velocidad de primer orden ($\text{min}^{-1/2}$). Se obtuvo el coeficiente de correlación, la pendiente y la intersección en el eje de las abscisas por medio de la herramienta gráfica de EXCEL[®].

Para el modelo de pseudo segundo orden tenemos:



Donde S es un sitio activo ocupado con el adsorbente; M es un ión metálico libre en solución y SM representa una unión entre el adsorbente y el adsorbato. k_2 y k'_2 son las constantes de velocidad de adsorción y desorción, respectivamente. La ecuación cinética para el proceso de adsorción fue desarrollada por Ho y Mckay [94] y puede ser escrita como la ecuación 15:

$$\frac{d[S]}{dt} = k([S]_0 - [S]_t)^2 \quad (\text{Ec. 15})$$

donde $[S]_0$ y $[S]_t$ son el número de sitios activos en el adsorbente al tiempo inicial. ($t = 0$) y al tiempo t , respectivamente. Se considera que la capacidad de adsorción es directamente proporcional al número de sitios activos ocupados en el carbón, como se describe en la ecuación 16:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde k_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{h}^{-1}$) es la constante de velocidad de pseudo segundo orden, q_e es la cantidad de cromo adsorbido en el equilibrio, y q_t es la cantidad adsorbida al tiempo t . Separando las variables, se tiene la ecuación 17:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (\text{Ec. 17})$$

Integrando la ecuación 17, considerando que $q_0 = 0$ cuando $t = 0$ y que $q_t = q_t$ cuando $t = t$, resulta la ecuación 18:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)^2} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{Ec. 18})$$

Rearreglando la ecuación 18, da las ecuaciones 19 y 20:

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (\text{Ec. 19})$$

ó

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Ec. 20})$$

El producto $k_2 q_e^2$ representa la velocidad de adsorción inicial.

Graficando, de la ecuación 20, t/q_t versus t , se calculan los valores de la constante de velocidad de adsorción de segundo orden (k_2) y la adsorción al equilibrio (q_e) a partir de las pendientes y las intercepciones de las líneas con el eje de las ordenadas de las gráficas.

El modelo de pseudo segundo orden está basado en la suposición que involucra las fuerzas de valencia a través de la compartición o intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato. Esto provee la mejor correlación de los datos. Para interpretar los datos experimentales, es necesario identificar el paso que gobierna la velocidad de remoción en el proceso de adsorción. Los tratamientos matemáticos de Boyd *et. al* y Reichenberg [24] para distinguir entre difusión de partícula y película y un mecanismo de intercambio controlado por acción de masas, están regidos por los fundamentos de adsorción y cinética de intercambio iónico. Por último se probó la ecuación de difusión intrapartícula cuya representación está dada por la ecuación 21.

$$q_t = k_i t^{0.5} + c_i \quad (\text{Ec. 21})$$

En este modelo se graficó q_t vs. $t^{1/2}$, obteniendo un gráfico, del cual se desprende un coeficiente de correlación, pendiente e intersección. k_i es la constante de velocidad de modelo intrapartícula ($\text{mg/g min}^{1/2}$). [93]

3.6.6 Isotermas de adsorción

Se realizaron experimentos a tres temperaturas (30, 45 y 60°C) a diez diferentes concentraciones iniciales (5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 130 y 150 mg/L) por triplicado de los metales por separado. La relación de adsorbente con respecto al volumen de solución fue de 5 g/L, el tiempo fue de 3 horas, la velocidad fue de 250 rpm. y el pH se controló en un nivel de 5. Con estos experimentos fue posible construir isotermas de adsorción graficando la capacidad de adsorción (Ec. 12) vs. concentración al equilibrio.

La isoterma de adsorción representa el equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución y por esta razón, es dependiente de la temperatura. Se define como la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante. En la literatura sobre adsorción en fase líquida se han reportado varios modelos matemáticos para representar las isotermas de adsorción. Los modelos de isotermas más usados en sistemas líquido-sólido son Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke (ecuaciones 22-24). [90, 105]

$$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{Ec. 22})$$

$$q = K_F C^{1/n} \quad (\text{Ec. 23})$$

$$q = \frac{aC}{1 + bC^\beta} \quad (\text{Ec. 24})$$

q = Capacidad de adsorción, mg g^{-1}

q_m = Capacidad de saturación de monocapa de Langmuir, mg g^{-1}

K_L = Constante de isoterma de Langmuir, relacionada a la intensidad de la energía de la adsorción, L mg^{-1}

C = Concentración al equilibrio del ión metálico en la solución, mg L^{-1}

K_F = Constante de isoterma de Freundlich, $(\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{1/n} \text{L}^{1/n})$

n = Exponente de la isoterma de Freundlich, adimensional

a = Constante de isoterma de Prausnitz- Radke (L/g)

b = Constante de isoterma de Prausnitz- Radke $(\text{L/mg})^\beta$

β = Exponente de la isoterma de Prausnitz- Radke

En el caso de la Prausnitz-Radke, a , b y β son constantes de la isoterma y esta ecuación comprende los tres casos particulares siguientes: i) la isoterma de Prausnitz-Radke se convierte en la de Langmuir cuando $\beta=1$, ii) la isoterma Prausnitz-Radke se transforma en la de Freundlich cuando el término bC^β es mucho mayor que la unidad, y iii) la isoterma Prausnitz-Radke es lineal cuando el término bC^β es mucho menor que la unidad. En otras palabras la isoterma Prausnitz-Radke tiene las características de estas tres isotermas. La isoterma de Prausnitz-Radke es un modelo matemático que tiene tres constantes de ajuste mientras que las de Langmuir y Freundlich tienen dos. Por esta razón, algunas veces la isoterma de Prausnitz-Radke ajusta mucho mejor los datos que

los otros modelos.

En sistemas liquido-sólido, es importante aclarar que el hecho de que un determinado modelo de isoterma ajuste satisfactoriamente los datos de equilibrio de adsorción no corrobora que el mecanismo de adsorción ocurre de acuerdo a los principios fundamentales que sustentan el modelo que mejor ajustó los datos. El modelo de isoterma ajusta los datos experimentales por algún método matemático-estadístico, que permite calcular las constantes del modelo de isoterma, pero este método no considera las interacciones entre el adsorbato y los sitios activos de la superficie. [15]

Habiendo realizado los experimentos y la determinación de las concentraciones al equilibrio, se calcularon las magnitudes de las capacidades de adsorción experimentales promedio. Se procedió a determinar la magnitud de la capacidad de adsorción calculada, a partir de las ecuaciones 22, 23 y 24 y de las concentraciones al equilibrio para cada temperatura, metal y concentración inicial. Los valores de las constantes fueron calculados con la función SOLVER del paquete de cómputo EXCEL[®]. El cálculo se hizo de tal manera que la sumatoria de los cuadrados de las diferencia entre las capacidad de adsorción experimental y calculada fuera minimizada. Se calculó el porcentaje de desviación con la ecuación 25 para cada una de las temperaturas en cada metal para cada uno de los tres modelos. Asimismo se calculó el coeficiente de correlación R^2 entre los datos experimentales y los calculados con la ecuación 26.

$$\%Desv = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}}}{q_{\text{exp}}} \right| \times 100 \quad (\text{Ec. 25})$$

$$R^2 = \frac{[n \sum xy - (\sum x)(\sum y)]^2}{[n \sum x^2 - (\sum x)^2][n \sum y^2 - (\sum y)^2]} \quad (\text{Ec. 26})$$

El modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el que tiene el porcentaje de desviación absoluto promedio mas bajo. [97, 106]

3.6.7 Análisis termodinámico

El cálculo de los parámetros termodinámicos es fundamental para calcular la espontaneidad, y la reversibilidad del proceso, así como los contenidos energéticos. [98-103, 105-115]

Mediante la ecuación de Van't Hoff es posible calcular el ΔG del proceso de adsorción mediante la ecuación 27: [92]

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_C \quad (\text{Ec. 27})$$

Donde K_C es la constante de distribución del adsorbato y se calcula con la ecuación 28:

$$K_C = \frac{C_A}{C_S} \quad (\text{Ec. 28})$$

C_A : Concentración del adsorbato en el adsorbente.

C_S : Concentración del adsorbato en la solución.

Con los experimentos de isotermas de adsorción, se dispusieron de datos de capacidad de adsorción y concentración de equilibrio para cada uno de los metales a diferentes temperaturas. Con esos datos se calcularon las cantidades presentes de metal tanto en adsorbente como en la solución y con ellas al dividir las, calcular K_C . Con la ecuación 27 se obtuvieron los valores de energía libre de Gibbs usando los valores de temperatura y el valor de R de $8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Al graficar $\ln K_C$ vs. $1/T$ es posible calcular también los valores de ΔH y ΔS por medio de la ecuación 29:

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Ec. 29})$$

3.6.8 Experimentos multietapas

Experimentos de adsorción en multietapas fueron realizados para el Cr (116,0 mg/L) y Zn (188,5 mg/L). Pruebas preliminares fueron realizadas para conocer el nivel de carbón requerido en cada etapa para obtener niveles aceptables de remoción, variando la repartición del adsorbente, en partes iguales y desiguales. En principio se establecieron 5 etapas de adsorción, repartiendo la cantidad de carbón en 5 partes iguales, es decir, en cada etapa se empleó el 20% del carbón total. En la segunda serie de experimentos, las cantidades de carbón utilizadas fueron disminuyendo a medida que iba incrementando el número de la etapa: 53% del adsorbente para la primera etapa, 17% para la segunda, 13% para la tercera, 10% para la cuarta y 7% para la quinta etapa. El proceso en cada etapa fue realizado en un período de tiempo de tres horas, manteniendo la relación adsorbente/vol. de solución en 10 g/L y donde el efluente de la primera etapa se convirtiera en el influente de la segunda etapa y así sucesivamente.

Una vez seleccionada la forma de distribuir el adsorbente se trabajó en los experimentos para lograr el ahorro de adsorbente y los límites permisibles de las normas mexicanas.

El proceso de separación fue por filtración por gravedad usando papel filtro # 42. Se tomó máximo 500 μL para el análisis y de este modo no altera de modo significativo el volumen de solución a tratar. Se calcularon los niveles de remoción y las capacidades de adsorción para comparar si efectivamente el proceso al realizarlo de esta manera conlleva una mejora que al hacerlo en una sola etapa.

3.6.9 Desorción

Como parte de la viabilidad económica y sustentable del proceso es de vital importancia ejecutar experimentos donde el material adsorbente fuera liberado de los contaminantes adquiridos durante el proceso de adsorción, pero que el volumen donde quedarán los contaminantes fuera un volumen pequeño comparado con el volumen del cual se adquirieron. En este caso el volumen de la desorción fue de 30 mL, lo cual representa el 20% del volumen inicial.

Se probaron tres diferentes soluciones de ácido (HCl , H_2SO_4 y HNO_3) concentración 1 N, de acuerdo con lo encontrado en la literatura [18], para efectuar la desorción. Los experimentos se realizaron con un adsorbente que previamente había sido empleado en un proceso completo de adsorción teniendo a ambos metales en la solución.

El carbón se separó por filtración y se lavó con agua destilada hasta conductividad constante. Se secó en estufa a temperatura de 100°C por un día hasta peso constante.

Se pesó de 2,5 a 3 g del carbón conteniendo los metales pesados y se colocaron en un volumen de 30 mL de la solución ácida y se dejaron con agitación de 50 rpm a 30°C por 48 horas. Al final del período de tiempo la solución con carbón fue filtrada, captando el filtrado en un matraz volumétrico el cual al final fue aforado. Se hicieron las correspondientes diluciones para que la concentración de los metales cayera en el rango lineal y se realizó la cuantificación.

Se realizó el balance de masa de cada uno de los metales mediante las ecuaciones 32 y 33, donde se cuantificó el nivel de desorción, conociendo la cantidad de adsorbato que quedó en el carbón, sustrayendo la cantidad removida de metal a la cantidad inicial. Este es el dato de partida. Después se cuantificó la cantidad de metal en la solución final, previa aforación a un volumen conocido y exacto

$$Cant_{Ads} = Cant_{In} - Cant_{SolnEq} \quad (\text{Ec. 32})$$

$$Des_{vsTeórico} = \frac{Cant_{SolnAf}}{Cant_{Ads}} \times 100 \quad (\text{Ec. 33})$$

Donde:

$Cant_{Ads}$ = Cantidad de metal en el adsorbente, mg.

$Cant_{In}$ = Cantidad del metal en la solución al inicio de la adsorción, mg.

$Cant_{SolnEq}$ = Cantidad de metal en la solución al equilibrio, mg.

$Des_{vsTeórico}$ = Cantidad encontrada de metal desorbido vs. la cantidad de metal que contenía el adsorbente después del proceso de adsorción.

$Cant_{SolnAf}$ = Cantidad de metal encontrada en la solución después de desorción, mg.

El principal mecanismo por el cual el carbón activado remueve material de una fase homogénea es la adsorción física, siendo un proceso reversible. Consecuentemente se puede esperar que la desorción de las impurezas dé una superficie de carbón disponible de nuevo para la adsorción. La regeneración de carbón activado gastado no es solamente importante desde el punto de vista de restaurar las capacidad de adsorción, sino también en muchos casos la recuperación de especies adsorbidas es importante. Si la adsorción es de tipo químico, la formación de un enlace entre el carbón y el adsorbato hace el proceso irreversible y aun si la desorción es posible, las especies desorbidas serán diferentes a aquellas originalmente adsorbidas. Adicionalmente, la adsorción (especialmente en fase líquida) es frecuentemente acompañada por precipitación de especies las cuales no pueden ser removidas por simple desorción.

3.7 Manejo de residuos y su disposición final

Al terminar los experimentos, el carbón era separado de la fase líquida por filtración por gravedad. Las soluciones se dispusieron en el contenedor E, para sustancias muy tóxicas y cancerígenos inorgánicos. Los sólidos se dispusieron en el contenedor B para sales y sólidos inorgánicos.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización del adsorbente

Con el fin de elucidar las propiedades de adsorción, se realizaron diferentes pruebas de caracterización fisicoquímica y de textura.

4.1.1 Determinación del punto de carga cero

El objetivo de esta determinación es de conocer la magnitud y el signo de la carga superficial del adsorbente en función del pH, y así trabajar en valores de pH donde haya mayor carga positiva o negativa, en función de la especie química que se quiera adsorber.

En la figura 11, se muestran los datos experimentales de pH contra volumen de alícuota tomado de las soluciones de HCl y NaOH patrón. En el apéndice A, se muestran los datos numéricos.

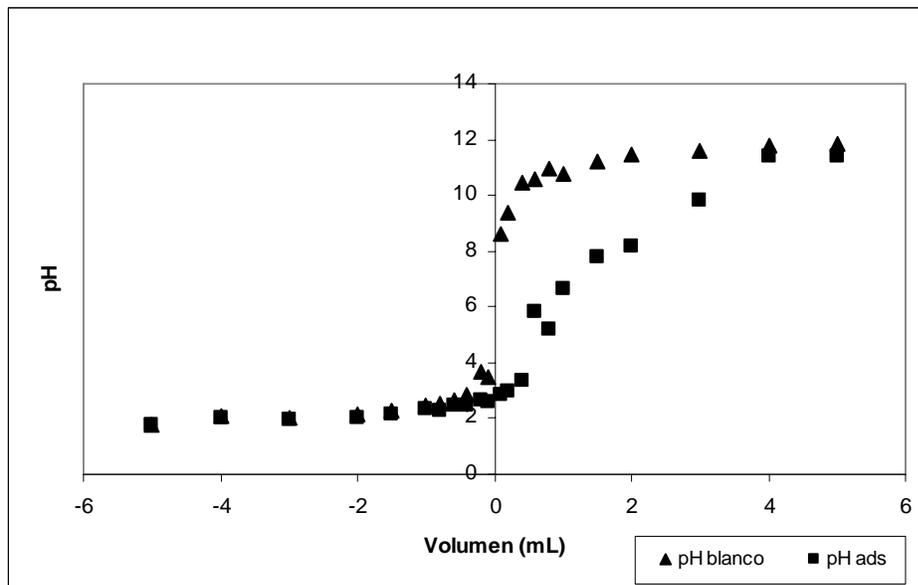


Figura 11. Volumen de solución valorada utilizada en la medición de pH finales de adsorbente y blanco.

Los datos de carga superficial en función del pH, fueron calculados por la ecuación 7, la cual considera tener dos valores de volumen correspondiente a la solución ácida y alcalina. Esos valores de volumen deben ser obtenidos a partir de los datos experimentales mostrados en la figura 11. Una manera es a partir de la gráfica directamente, trazando líneas paralelas a los ejes de las abscisas y de las ordenadas y localizando el punto de la intersección que coincidiera con las curvas experimentales. Otra manera, que fue la que se empleó, es ajustar cada una de las secciones, la parte ácida y la alcalina de cada curva, a una ecuación (cuatro secciones en total). Para lograrlo las dos gráficas se separaron en dos partes, y se estableció un modelo para cada porción, en forma logarítmica para las secciones alcalinas y en forma exponencial para las secciones ácidas. Usando SOLVER de EXCEL[®], se calcularon los coeficientes con el menor error posible entre los datos calculados y los experimentales. Así fue posible obtener los valores para la construcción de la curva de la figura 12. En el apéndice B se

encuentran los valores resultantes de los ajustes. Esencialmente las funciones objetivo que fueron sometidas al ajuste fueron del tipo $pH = a \ln(\text{Vol}) + b$ y $pH = ae^{\text{Vol}} + b$.

Finalmente a partir de los ajustes realizados con el SOLVER se pudieron determinar los coeficientes numéricos de las ecuaciones que representan para cada una de las secciones de las curvas, la del blanco y la del adsorbente, quedando de la siguiente manera.

Porción alcalina del blanco:

$$pH = 0,794 \ln(\text{Vol}_{calc}) + 10,817 \quad R = 0,972 \quad (\text{Ec. 32})$$

Porción alcalina con adsorbente:

$$pH = 2,450 \ln(\text{Vol}_{calc}) + 6,929 \quad R = 0,962 \quad (\text{Ec. 33})$$

Porción ácida del blanco:

$$pH = 1,767e^{\text{Vol}_{calc}} + 1,868 \quad R = 0,965 \quad (\text{Ec. 34})$$

Porción ácida con adsorbente:

$$pH = 0,840e^{\text{Vol}_{calc}} + 1,928 \quad R = 0,959 \quad (\text{Ec. 35})$$

Con las ecuaciones del 32 a la 35 fue posible calcular los dos valores de volumen para un valor de pH establecido, y así construir la figura 12. Mediante la ecuación 7 se calculó la carga superficial en función del pH.

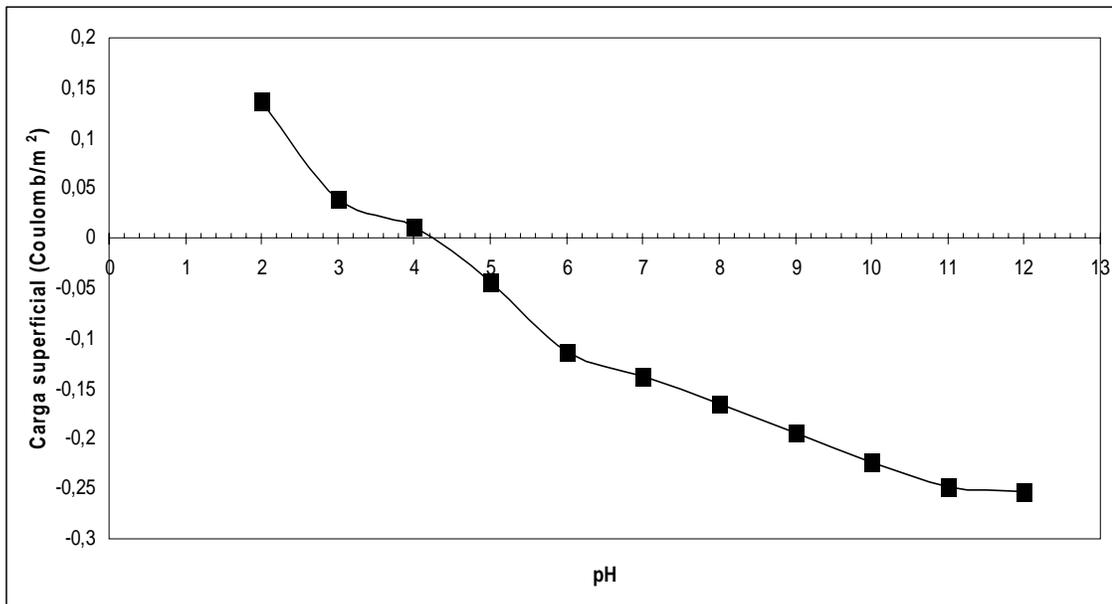


Figura 12. Punto de carga cero en el carbón

La figura 12, muestra que el punto de carga cero del adsorbente es aproximadamente 4,2 y a valores superiores a éste el adsorbente adquiere una carga negativa, lo cual es favorable para la interacción electrostática entre el adsorbente y los cationes presentes en la solución. Los datos numéricos se encuentran en el apéndice C.

4.1.2 Concentración de sitios ácidos y básicos

Por medio de la titulación ácido-base por retroceso se determinó la concentración de sitios ácidos y básicos en el carbón. Se determinó la concentración del hidróxido de sodio por estandarización con biftalato de potasio y con ella se estandarizó la solución de ácido clorhídrico por titulación potenciométrica. La concentración de NaOH fue 0,0987 N, mientras que la del HCl fue de 0,0967 N. El punto final en los sitios ácidos fue hallado en 8,6 mL, mientras que en los sitios básicos en 10,6 mL. Teóricamente, el punto final de la titulación de HCl con NaOH está en 9,8 mL, entonces se puede

observar que incluso se consume más reactivo titulante que el teórico, es decir, no hay consumo de HCl para neutralizar sitios básicos.

En el caso de los sitios ácidos, el punto final fue 8,6 mL de HCl vs. 10,2 mL del teórico, en este caso hubo consumo de hidróxido de sodio para neutralizar sitios ácidos. La concentración de sitios ácidos fue obtenida utilizando las ecuaciones 8 y 9.

Con los datos experimentales se determinó que el adsorbente utilizado en el presente estudio contiene 1,55 meq/g de sitios ácidos.

TABLA 10.
PARÁMETROS PARA EL CÁLCULO DE SITIOS ÁCIDOS.

Parámetro	Valor	Unidad
[NaOH]	0,098679	m/L
[HCl]	0,096705	m/L
V_o	0,1	L
C_o	0,098679	m/L
C_f	0,083166	m/L
m	1	g
$C_{\text{sitioácidos}}$	1,55	meq/g

En lo que respecta a los sitios básicos se observó que no hay consumo de ácido en la primera neutralización, lo cual es indicativo de que no están presentes en el adsorbente. Los gráficos de las curvas de titulación se encuentran en el apéndice D. En la tabla 10 se muestran los parámetros usados para el cálculo de los sitios ácidos.

4.1.3 Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico del carbón fue obtenida mediante la ecuación 10.

Utilizando la ecuación 10 y con los datos obtenidos experimentalmente del contenido de sodio que fue 83,9 mg/L, el peso del adsorbente que fue de 0,52 g y el volumen que fue de 250 mL, se obtuvo una capacidad de intercambio catiónico de 162,4 meq Na/100 g de adsorbente. De acuerdo a los resultados obtenidos, el material presenta una baja capacidad de intercambio catiónica, ya que los materiales con buena capacidad de intercambio tienen niveles de capacidad de intercambio catiónico superiores a 8,9 meq/ g. [107]

4.1.4 Área superficial y distribución de poros

El método Barret-Joyner-Halenda (BJH) para calcular las distribuciones de tamaño de poro, está basado en un modelo del adsorbente como una colección de poros cilíndricos. La teoría calcula la condensación capilar en los poros usando la ecuación clásica de Kelvin, la cual asume la existencia de un menisco líquido-vapor hemisférico y una tensión superficial bien definida.

En la figura 13 se muestran los resultados obtenidos en la prueba experimental de adsorción de N₂ sobre el adsorbente. Estas pruebas, se realizaron para determinar el área superficial del carbón activado granular, así como el tamaño de poros disponibles.

El área superficial y distribución de poros nos dan un indicativo de la capacidad de adsorción del carbón. Se evaluó por BET multipunto, dando $1\,620\text{ m}^2/\text{g}$, el cual es un valor muy adecuado para un adsorbente de este tipo, donde en la literatura se reportan hasta valores de $2\,000\text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, se observa histéresis en las isotermas, denotando el ciclo formado por la adsorción y desorción que es característico de los materiales mesoporosos y macroporosos. En este fenómeno, la presión de desorción en el equilibrio siempre es menor que la obtenida por desorción. [96]

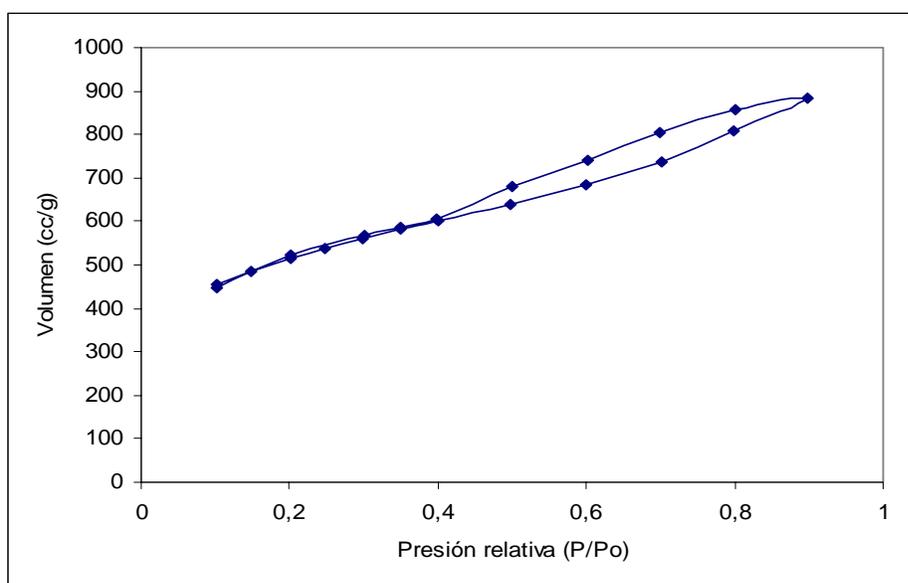


Figura 13. Pruebas de adsorción y desorción de N₂ en el carbón activado.

Los poros pueden ser clasificados de acuerdo a su tamaño, los microporos con diámetros de menos de 2 nm, mesoporos entre 2 y 50 nm, y macroporos con diámetros mayores a 50 nm [80]. En la figura 14, la distribución de tamaño de diámetro de poros, muestra que el adsorbente presenta microporos y mesoporos.

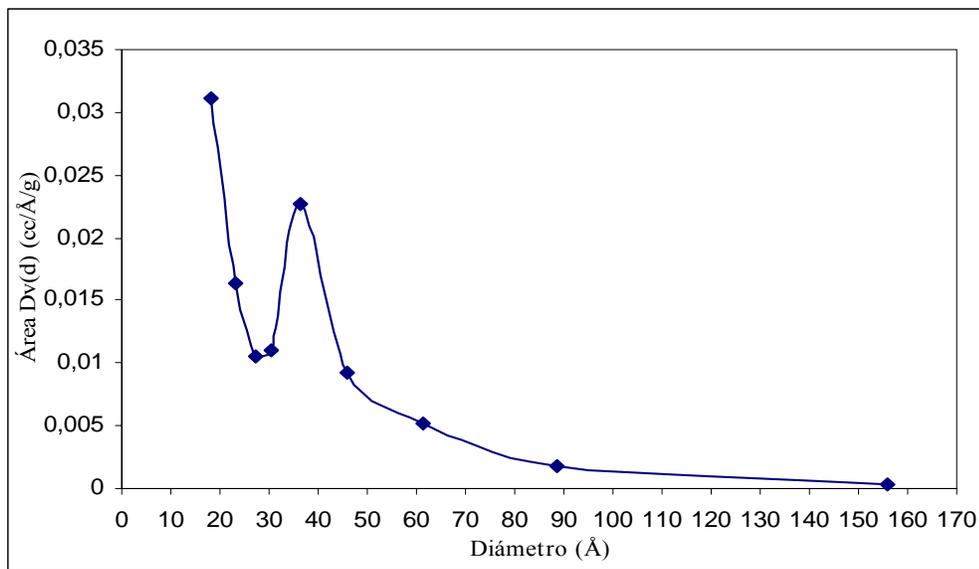


Figura 14. Distribución de tamaño de poro.

4.1.5 Análisis de FTIR

Con el fin de detectar la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón, se obtuvo el espectro de IR de los carbones usados en la experimentación. En la figura 15, se observan bandas a $1\,167$ y $1\,210\text{ cm}^{-1}$ y otra a $1\,560\text{ cm}^{-1}$. Según las tablas de interpretación de espectros, las señales entre $1\,800$ y $1\,540\text{ cm}^{-1}$ están asociadas con estiramientos C=O en carbonilos, ácidos carboxílicos y lactonas, mientras que las bandas entre $1\,440$ y $1\,000\text{ cm}^{-1}$ son asignadas al estiramiento en enlaces C-O y a los modos de doblamiento de enlaces O-H en fenoles y ácidos carboxílicos.

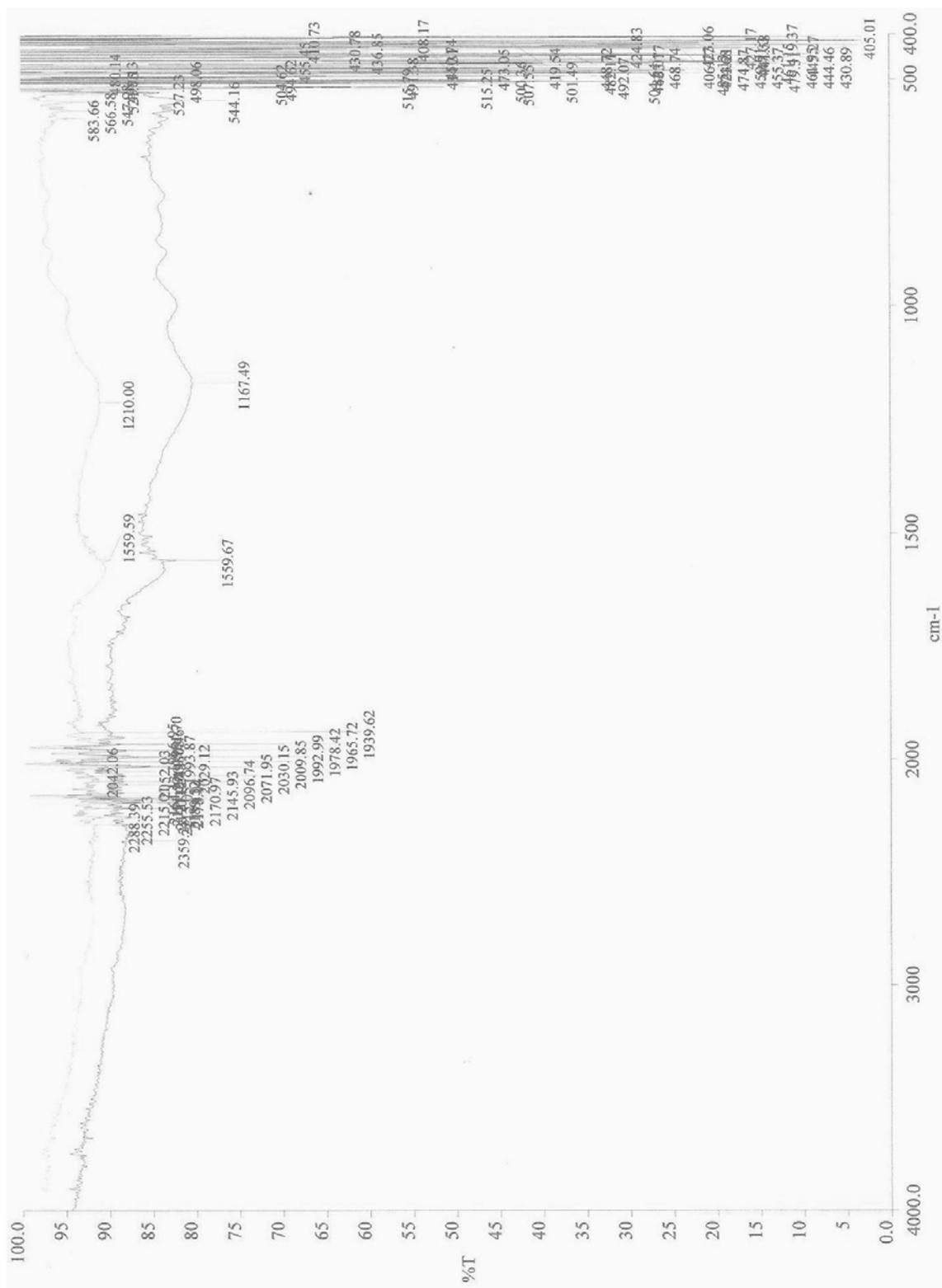


Figura 15. Espectro de FTIR del adsorbente empleado.

4.1.6 Medición de tamaño de partícula del adsorbente

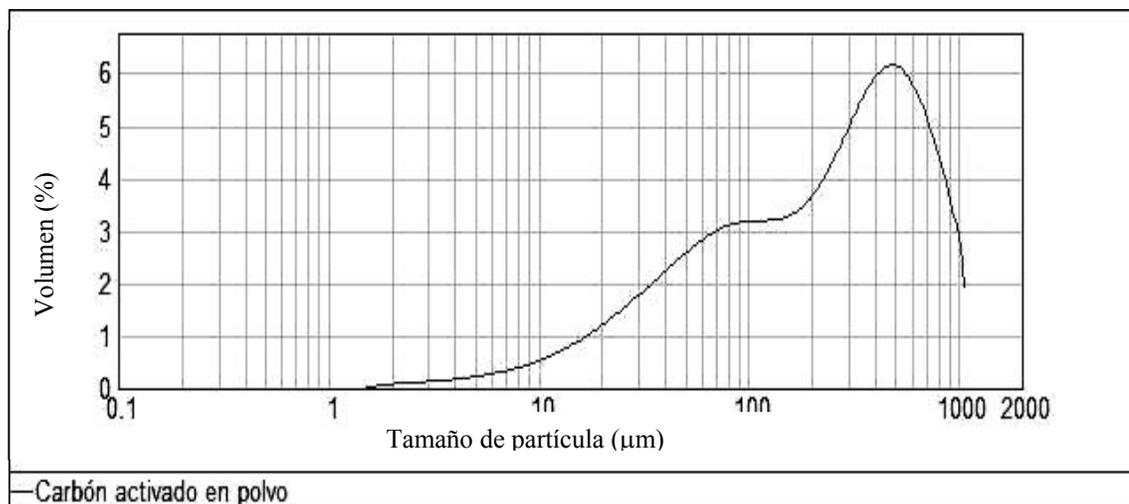


Figura 16. Distribución de tamaño de partícula y promedio del adsorbente.

De acuerdo a la figura 16 el 50% de las partículas se encuentran por debajo de 238,5 µm y el 90% está por debajo de 727,3 µm, por lo que se encuentra entre un carbón en polvo (15-25 µm) y un carbón granular (1-5 mm).

4.2 Remoción de cromo y zinc

4.2.1 Experimentos preliminares

En esta etapa del trabajo se buscó explorar las condiciones en las cuales lograr la remoción de los metales, primero en forma individual para luego hacerlo de manera combinada. En los estudios preliminares se utilizó carbón en forma granular a velocidad de 125 rpm, volumen de trabajo de 500 mL (50% del volumen del matraz) y relación adsorbente/volumen de solución de 2 g/L. Una eliminación máxima de 9 y 6% para el Cr(VI) y Zn(II), respectivamente, fueron logradas en un tiempo de 7 horas.

Posteriormente, la relación de adsorbente fue incrementada a 10 g/L y el experimento fue realizado empleando agitación magnética por un tiempo de 24 horas, logrando ahora 79 y 40% de remoción para el Cr(VI) y Zn(II), respectivamente, ocurriendo la fragmentación del carbón debido al choque entre las partículas de carbón. El incremento en la capacidad de adsorción obtenida en éste experimento fue atribuido al tamaño de partícula, el cual, al ser mas pequeño presenta una mayor cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción.

Sin embargo, el factor clave fue la concentración del adsorbente, ya que después de los resultados anteriores, se realizaron experimentos donde la única diferencia fuera la dosis del adsorbente, siendo estas 2 y 10 g/L. La remoción de cromo incrementó casi el triple, mientras que el zinc aumentó casi 20 veces al pasar de 2 a 10 g/L. En esta etapa experimental, se estableció el volumen de trabajo en 150 mL, siendo el 60% del volumen del matraz que se estuvo usando y fueron mantenidos constantes la temperatura y el pH.

4.2.2 Diseños de experimentos

Dos bloques de experimentos de diseño factorial L_2^3 , fueron realizados, es decir ocho experimentos con tres réplicas para cada uno de los metales estudiados. En la figura 17 se muestran los promedios de los porcentajes de remoción obtenidos para cada metal.

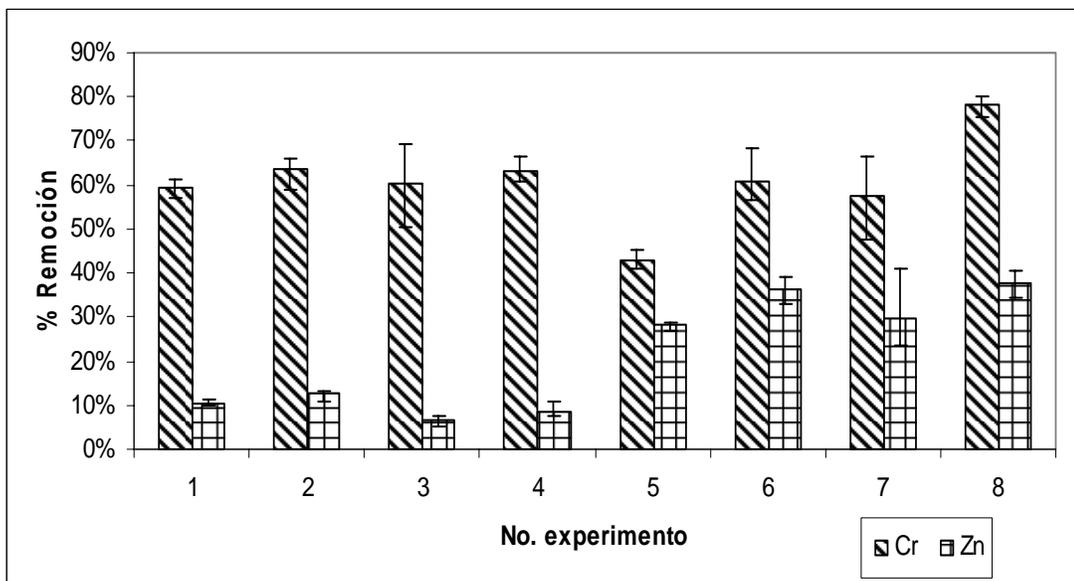


Figura 17. Resultados de remoción para Cr(VI) y Zn(II) en los diseños de experimentos.

TABLA 11.

RESULTADOS DE EFECTOS DE VARIABLES.

		pH	Va	Ra	pHxVa	pHxRa	VaxRa	pHxVaxRa
C r o m o	$\Sigma(-)$	62%	57%	55%	65%	65%	61%	60%
	$\Sigma(+)$	60%	65%	66%	57%	57%	61%	61%
	Delta	-2%	8%	11%	-8%	-8%	0%	1%
	$\Sigma \text{Delta} $	39%						
	%Efecto	-4%	21%	30%	-21%	-20%	-1%	3%
Z i n	$\Sigma(-)$	10%	22%	19%	23%	23%	21%	21%
	$\Sigma(+)$	33%	21%	24%	20%	20%	21%	21%
	Delta	23%	-1%	5%	-3%	-3%	0%	0%
	$\Sigma \text{Delta} $	35%						
	%Efecto	66%	-4%	14%	-8%	-8%	0%	0%

En la tabla 11 se presenta el respaldo de los resultados de los diseños de experimentos, que concluyen con los cuadros sombreados, que representan las variables que tienen un efecto significativo en la remoción de los metales. Para el cromo las variables con mayor efecto en la remoción del mismo son la velocidad de agitación, la relación adsorbente/volumen de solución y el pH en combinación con estas dos

variables. Para el zinc la variable más importante es el pH y la relación adsorbente/vol. solución.

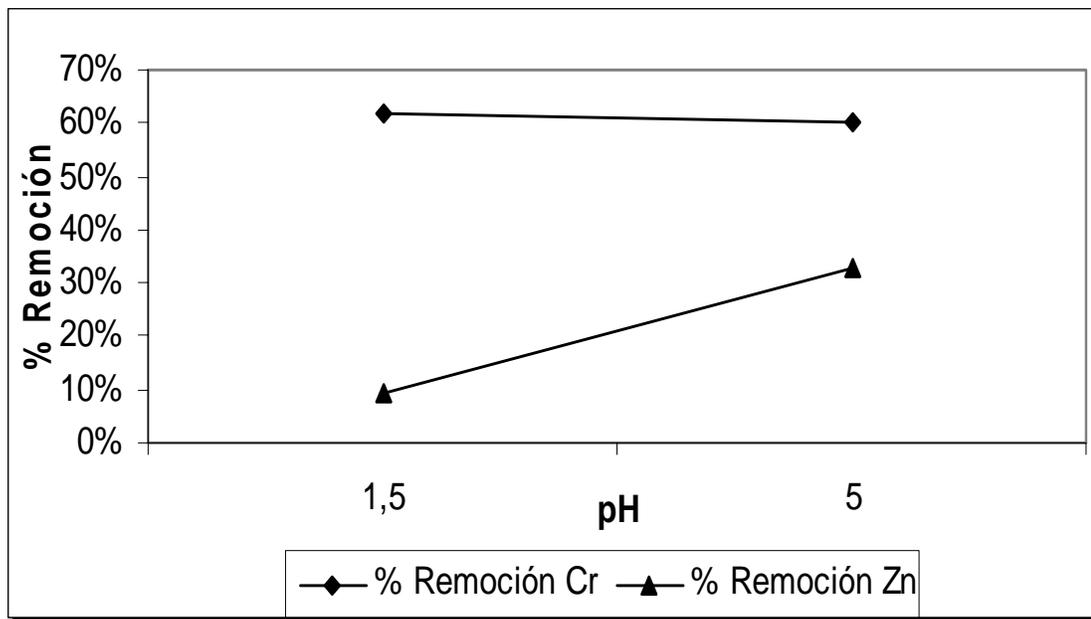


Figura 18. Efecto del pH en la remoción de cromo y zinc.

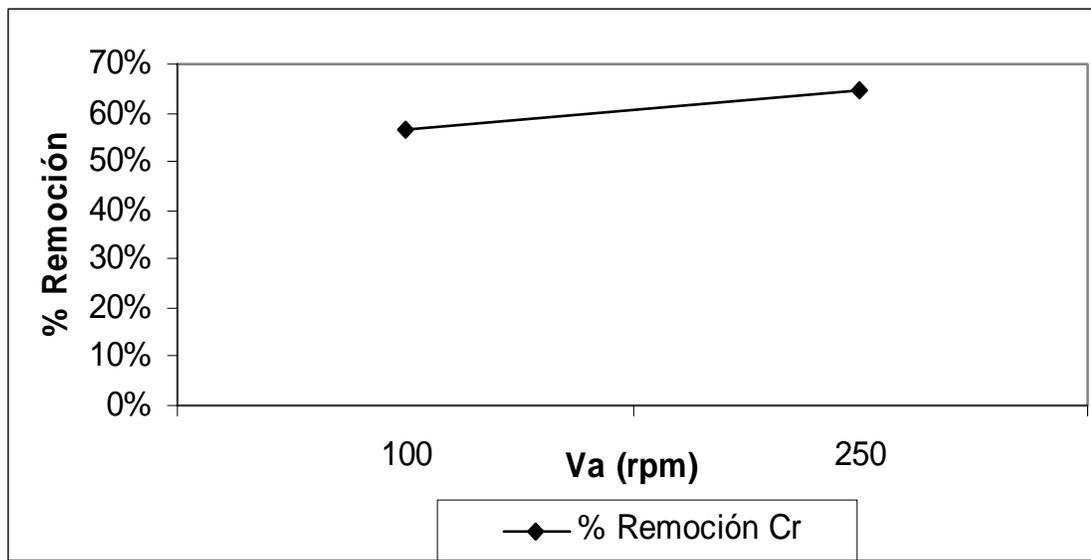


Figura 19. Efecto de la velocidad de agitación en la remoción de cromo.

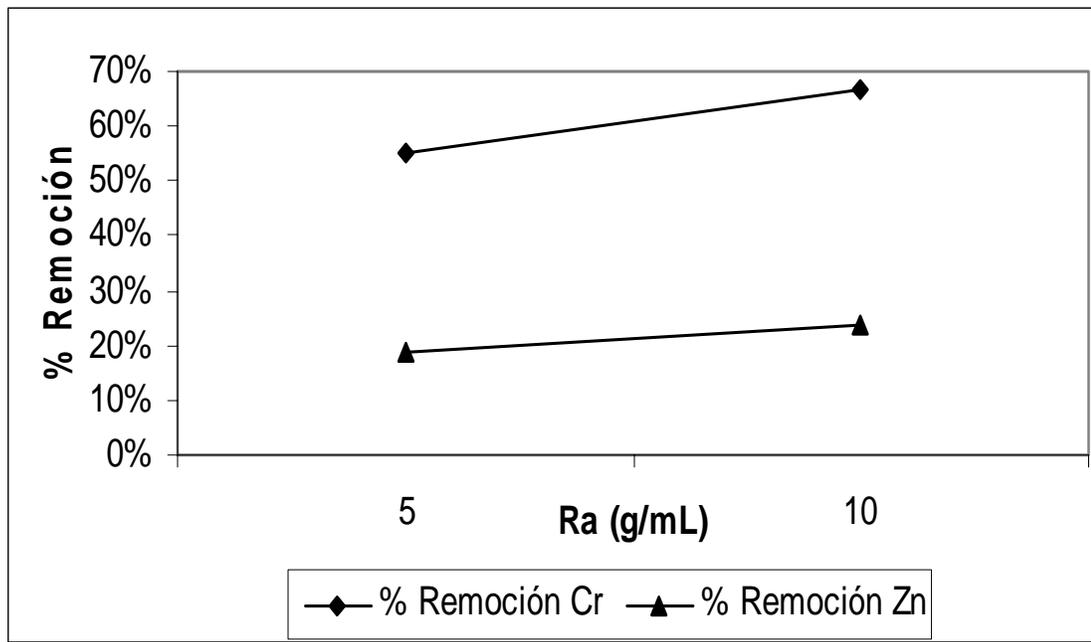


Figura 20. Efecto de la relación de adsorbente por volumen de solución en la remoción de cromo y zinc.

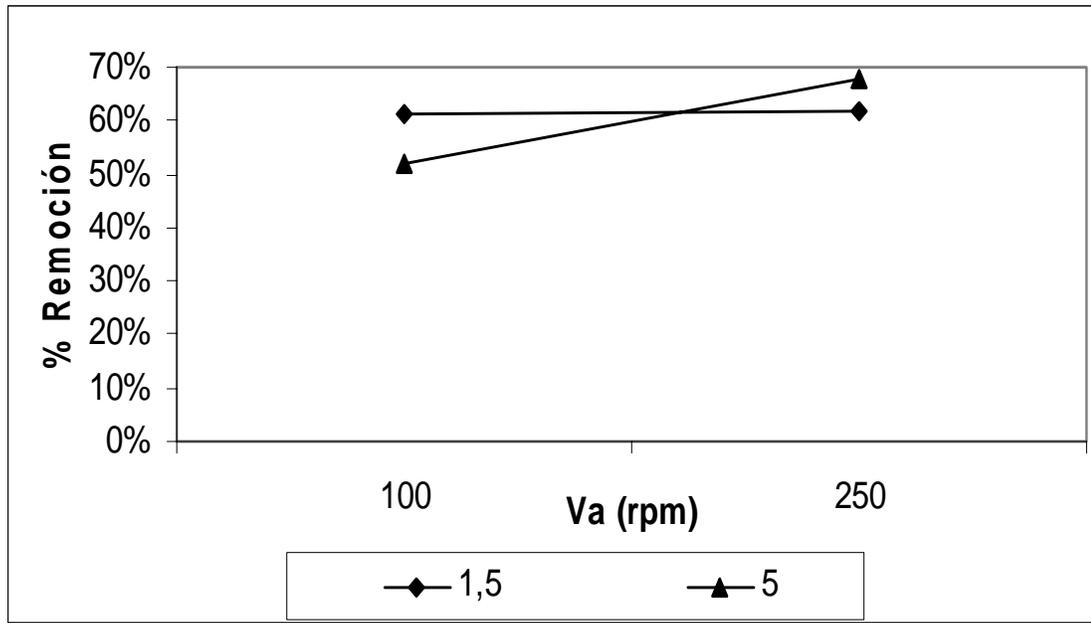


Figura 21. Efecto de la interacción velocidad de agitación y el pH en la remoción de cromo.

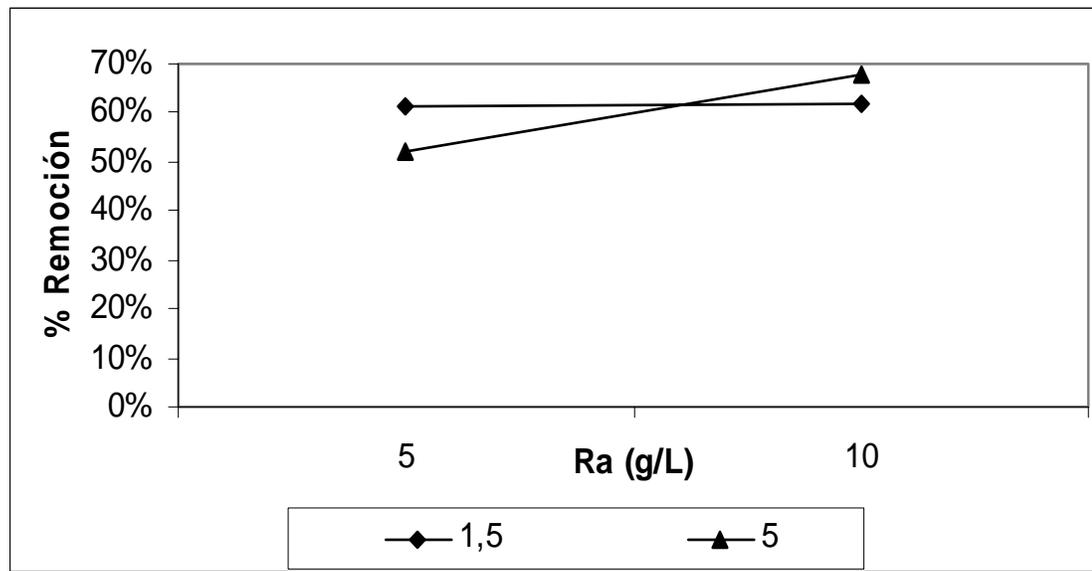


Figura 22. Efecto de la interacción relación adsorbente por volumen de solución y el pH en la remoción de cromo.

En las figuras de la 18 a la 20 se muestran gráficamente el efecto de las variables individuales que contribuyen más a la remoción de los metales. Al mostrar mayor pendiente la gráfica, significa mayor efecto de la variable en particular, es decir, una mejor respuesta de eliminación de metales con respecto al otro nivel. Por el contrario, cuando la pendiente tiende a cero, significa que la remoción es independiente de la variación en los niveles de la variable. Estos efectos se representan numéricamente en la tabla 11 en el rubro de “% Efecto”. Cuando el valor es positivo significa que la relación entre la variación del efecto y la remoción es directa, mientras que cuando el valor es negativo, la relación es inversa.

En las figuras 21 y 22 se muestran gráficamente el efecto de sinergia entre variables. Están representadas dos variables en el mismo gráfico y al estar más

perpendiculares entre si significa mayor sinergia por las mismas razones expuestas en el párrafo anterior.

4.2.3 Cinéticas de adsorción

Con el fin de establecer el tiempo de equilibrio para las isothermas de adsorción, experimentos de cinética de adsorción fueron realizados en las condiciones descritas en la tabla 12.

TABLA 12.
CONDICIONES PARA EXPERIMENTOS DE CINÉTICAS DE ADSORCIÓN.

Parámetro	Condición
Vol. de trabajo, mL	150
Vel. agitación, rpm	250
Temperatura, °C	30
pH	5
Tamaño de partícula carbón	Molido
Tiempo, hr	5
Rel adsorbente/vol. solución, g/L	10

De la figura 23 se obtiene que el tiempo para alcanzar el equilibrio del Cr (30 minutos), fue 6 veces inferior al obtenido para el Zn. Con estos datos fue posible obtener el modelo cinético al cual se ajusta el sistema. Los datos numéricos se encuentran en el apéndice F.

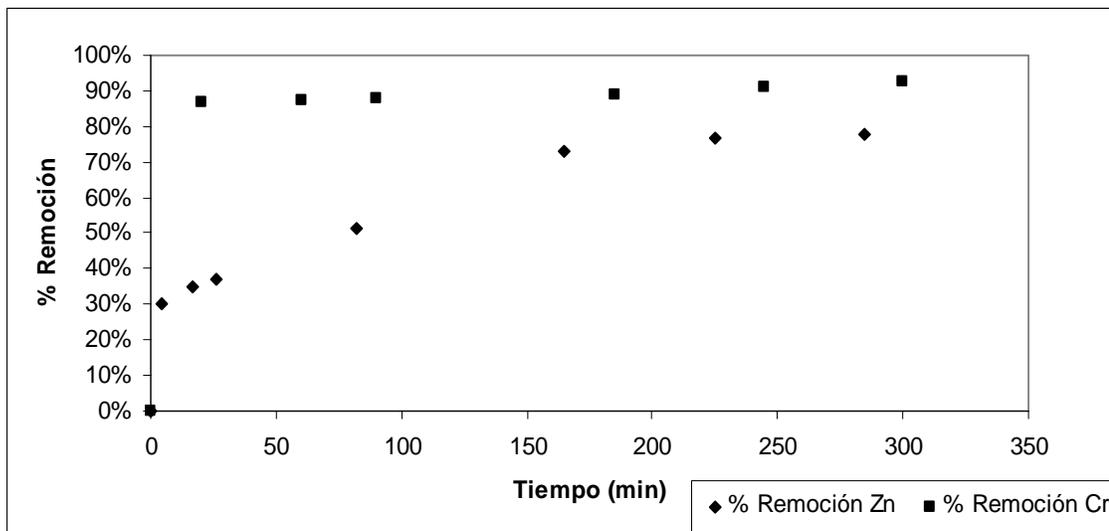


Figura 23. Resultados de cinéticas de adsorción.

Para establecer el modelo cinético se ajustaron los datos experimentales a un modelo de primer orden y de segundo orden, así como el modelo de transferencia de masa de difusión intrapartícula. La determinación de un buen ajuste a un modelo facilita el diseño del proceso de tratamiento de aguas.

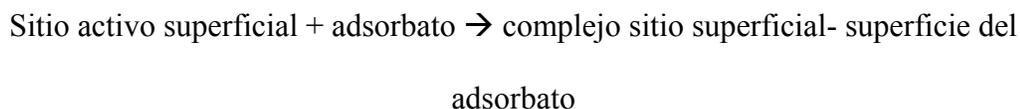
TABLA 13.

RESULTADOS DE ANÁLISIS DE CORRELACIÓN PARA CADA UNO DE LOS MODELOS CINÉTICOS.

Modelo	Parámetro	Cr	Zn
Pseudo primer orden	R^2	0,5591	0,9700
	$k_1, \text{min}^{-1/2}$	0,0106	0,0170
	$q_e, \text{mg/g}$	3,840	14,309
Pseudo segundo orden	R^2	0,9993	0,9851
	$k_2, \text{g/mg min}$	0,0133	0,00207
	$q_e, \text{mg/g}$	18,149	17,921
Difusión intrapartícula	R^2	0,8781	0,9743
	$k_i, \text{mg/g min}^{-1/2}$	0,088	0,7654
	c_i	16,386	4,4645

De acuerdo a los resultados obtenidos, el modelo al que se ajustan mejor los datos experimentales es el modelo de pseudo segundo orden, dado que presenta la mayor magnitud en el coeficiente de correlación, como se muestra en la tabla 13.

Este modelo está basado en la suposición que el paso limitante de la velocidad puede ser adsorción química o involucrando fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato. La reacción adsorbato-sitio superficial puede ser representada como sigue:



Como se muestra en la tabla 13, velocidad de adsorción del cromo es alrededor de 6 veces más rápida que la del zinc. Se ha encontrado reportado que a menor radio iónico la adsorción es mayor, siendo de 61,5 pm para el Cr y 74 pm para el Zn [108]. En la literatura se hallado que algunos autores reportan lo anterior. Jayson *et al.* (1993) estudiaron la adsorción de Cr trivalente y hexavalente en carbón activado, encontrando que la adsorción del segundo fue diez veces la adsorción del primero, atribuyéndose al tamaño mas pequeño del Cr(VI) (44 pm) en comparación con el tamaño del Cr(III) (61,5 pm). Los cationes de cromo trivalente muestran un área seccional de aproximadamente tres veces el área del anión cromato, debido a la esfera de hidratación y los poros de la tela de carbón tienen tamaños menores a 1 nm, por lo que los aniones cromato son los mas favorecidos, por su tamaño mas pequeño [109]. Asimismo Ferro-García *et al.* (1988) realizaron la comparación entre Cd(II), Zn(II) y Cu(II) en tres diferentes carbones

activados, encontrando que la adsorción era incrementada en el orden $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$, explicando tales resultados en base el radio iónico. Los radios de los cationes hidratados reportados son: Cu(II) 73 pm, Zn(II) 74 pm y Cd(II) 95 pm. Concluyen que los iones cúpricos son los mas accesibles por su menor tamaño y esa es la razón por lo cual es el que se adsorbe en mayor proporción. Los mismos autores reportan que la adsorción de Zn(II) decrece significativamente con la adición de EDTA, debido a que el gran tamaño del complejo, impide la accesibilidad a la mayoría de los microporos [110]. Abia y Asuquo (2006) estudiaron la adsorción de níquel y plomo en un adsorbente hecho a partir de fibra de fruta de palma y encontraron que la velocidad de adsorción del níquel, con un radio iónico de 72 pm resultó ser más rápida que la del plomo, con un tamaño de 120 pm [111]. Igwe y Abia (2007) publicaron un estudio de la adsorción de Cd(II) , Pb(II) y Zn(II) en material obtenido de olotes de maíz, en el que reportan que la capacidad de adsorción se dio en el orden $\text{Zn(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Pb(II)}$ y atribuyen esa tendencia al radio iónico de Pauling de los cationes: Zn(II) (74 pm), Cd(II) (95 pm) y Pb(II) (120 pm) [112]. Kaoser *et al.* (2005) reportan que una vez hidratados los cationes, el orden de selectividad es inversamente proporcional al radio iónico de hidratación, definiendo selectividad como la adsorción preferente de una especie metálica sobre otra. Sin embargo la selectividad no está influenciada solamente por el radio iónico de hidratación, sino también por la valencia [113]. Gomes *et al.* (2001) estudiaron la competencia en la adsorción de diversos cationes en suelos de Brasil. Encontraron que el cromo trivalente se adsorbe en mayor proporción que el Zn(II) , lo cual se atribuye a la valencia del cromo [114]. Dado lo anterior, aunque el radio iónico de hidratación para el Cr(III) es 461 pm y para el Zn(II) es 430 pm [115], es decir, es ligeramente mas pequeño el del zinc, el principal efecto es el de la valencia. Esto es debido a que en especies de

tamaño muy parecido, al tener una de ellas una carga superior, la densidad de la carga aumenta.

4.2.4 Mecanismo de adsorción de Cr

Basados en el diagrama de especies del cromo y en el punto de carga cero, no debería efectuarse la adsorción, debido a que el dicromato a pH 5 se encuentra aproximadamente en un 85% como HCrO_4^- y en un 15% como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y el punto de carga cero resultó ser 4,2, lo cual provoca la repulsión electrostática entre el adsorbente y los aniones presentes en la solución de metales.

Otro de los factores a considerar es la falta de sitios básicos en el adsorbente, los cuales deberían interaccionar con la forma aniónica del cromo. Asimismo se propone una cinética de pseudo segundo orden, que sugiere en la etapa limitante de la velocidad un proceso tipo reacción química. En los experimentos realizados para la adsorción de Cr, se observó que el pH tiene una tendencia a incrementar, debido a que al controlar el pH, éste tiende a incrementar a valores de 5,2 a 5,3, lo cual permite considerar que está ocurriendo una hidrólisis, dado que hay un consumo de protones.

Finalmente, al realizar los experimentos de desorción, los cuales se hicieron con HCl 1 N, se observó que la solución que resultó del proceso tenía un color verde intenso, atribuyéndose esto a la presencia de Cr(III), el cual se encontraba *a priori* adsorbido en el carbón, dado que en el medio solo había, además del Cr y Zn, cloruros, pero según los potenciales redox, una eventual reacción entre éstos y el Cr(VI) no es posible. Por lo tanto, en el carbón empleado para la adsorción hay grupos funcionales que permiten la

reducción del Cr(VI) a Cr(III), el cual puede interaccionar con tales grupos a un pH por arriba del PCC y entonces ser adsorbido en los poros del material.

4.2.5 Mecanismo de adsorción del Zn

Al estar trabajando a un pH por arriba del PZC, la carga superficial del carbón es negativa, esta condición favorece la acumulación del ión zinc en la superficie del carbón activado y la adsorción ocurre por interacción electrostática. [18, 25]

4.2.6 Isotermas de adsorción

Se realizaron experimentos con diferentes concentraciones iniciales, manteniendo constante la relación de adsorbente por volumen de solución en 5 g/L, el volumen de trabajo en 150 mL, el pH en 5, el tiempo de tres horas, velocidad de 250 rpm. Los experimentos fueron realizados por triplicado.

A partir de los resultados de adsorción se obtuvieron las capacidades de adsorción para cada solución y junto con las concentraciones encontradas al equilibrio, se construyeron los gráficos de isotermas de adsorción a las temperaturas de 30, 45 y 60°C (figura 24).

Se investigó si los datos se ajustaban algún modelo matemático ya propuesto de los siguientes: Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke, para con ellos calcular los parámetros de cada modelo matemático.

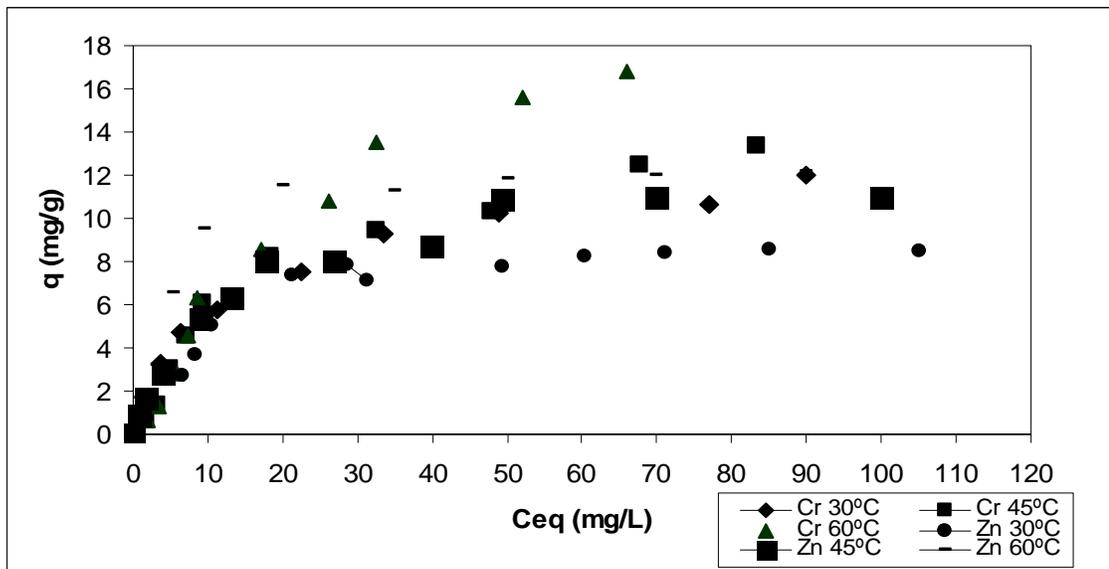


Figura 24. Isothermas de adsorción de Cr y Zn a 30, 45 y 60°C.

Se puede concluir de los gráficos que el proceso es endotérmico para ambos metales, lográndose capacidades de hasta 17 mg Cr/g carbón y 10 mg Zn/g carbón, tal y como puede observarse en el $\Delta H > 0$ mostrado en la tabla 14.

Después de establecer valores calculados mediante los modelos, usando el SOLVER de MICROSOFT EXCEL[®] se calcularon los cuadrados de las diferencias y se calcularon los porcentajes de desviación, encontrándose que con el modelo de Prausnitz-Radke se halló el error menor, lo cual es esperable al contar con tres parámetros, en lugar de dos, lo cual lo hace mas versátil para la concordancia con los datos experimentales. En función de los resultados mostrados en la tabla 14 se usó el modelo de Prausnitz-Radke para ajustar los datos de capacidad de adsorción.

TABLA 14.

CONSTANTES DE LOS TRES MODELOS Y EVALUACIÓN DE LOS MISMOS.

		Modelo	Parámetros	30°C	45°C	60°C
Cromo	Prausnitz-Radke	A		1,704	1,260	0,720
		B		0,304	0,179	0,016
		β		0,819	0,829	1,125
		$\Sigma(q_{\text{exp}}-q_{\text{calc}})^2$		0,859	1,859	2,988
		R ²		0,987	0,981	0,984
		% Desv.		3,40	6,68	4,51
	Langmuir	K _L		0,077	0,059	0,031
		q _m		12,907	15,322	25,246
		$\Sigma(q_{\text{exp}}-q_{\text{calc}})^2$		6,654	2,425	3,092
		R ²		0,949	0,975	0,984
		% Desv.		12,82	6,65	8,64
	Freundlich	K _F		2,502	2,189	1,700
		N		2,865	2,426	1,786
		$\Sigma(q_{\text{exp}}-q_{\text{calc}})^2$		1,841	3,202	7,135
		R ²		0,973	0,967	0,963
% Desv.			5,37	9,70	13,43	
Zinc	Prausnitz-Radke	A		0,663	1,028	1,544
		B		0,022	0,088	0,039
		β		1,248	0,984	1,264
		$\Sigma(q_{\text{exp}}-q_{\text{calc}})^2$		0,705	2,454	3,944
		R ²		0,989	0,975	0,972
		% Desv.		4,88	5,40	8,67
	Langmuir	K _L		0,102	0,078	0,174
		q _m		9,657	12,648	13,378
		$\Sigma(q_{\text{exp}}-q_{\text{calc}})^2$		1,702	2,436	5,823
		R ²		0,960	0,962	0,927
		% Desv.		6,05	5,00	10,66
	Freundlich	K _F		2,595	2,703	4,618
		N		3,639	3,072	4,242
		$\Sigma(q_{\text{exp}}-q_{\text{calc}})^2$		6,408	6,240	18,241
		R ²		0,846	0,904	0,758
% Desv.			13,34	10,68	19,46	

La R^2 se obtuvo correlacionando los valores de capacidad calculados contra los experimentales. En general, los valores reportados se encuentran en límites aceptables de acuerdo a publicaciones científicas [105].

En los procesos endotérmicos, como es en este caso, presentan mayor capacidad de adsorción con el aumento en la temperatura. Esto puede ser explicado en el caso del Cr como un factor que favorece la conversión del estado hexavalente en el trivalente. También se puede decir que la temperatura promueve que se den las tres etapas de adsorción: formación de la película de difusión, la difusión de la partícula y la adsorción del adsorbato en la superficie externa del adsorbente [24].

4.2.7 Análisis termodinámico

Con los datos de las isotermas de adsorción se calcularon los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción.

En la tabla 15 se muestran los datos de concentración en el equilibrio de los metales en la solución y en el adsorbente a tres temperaturas, con los cuales, mediante las ecuaciones 29 y 30 fue posible calcular la constante de equilibrio y con ella el ΔG . Con la ecuación 31 se obtuvieron ΔH y ΔS , que son las representaciones gráficas de las figura 25.

TABLA 15.

RESULTADOS DE DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DEL CROMO Y ZINC.

	T, K	Ceq, mg/L	q, mg/g	C _A , mg	C _S , mg	K _c	lnK _c	1/T	ΔG, kJ mol ⁻¹	ΔS J mol ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹
Cr	303	48,89	10,22	7,67	7,33	1,05	0,0442	0,0033	-0,111	11,59	3,43
	318	47,97	10,34	7,76	7,20	1,08	0,0753	0,0031	-0,198		
	333	52,11	15,58	11,7	9,88	1,18	0,168	0,0030	-0,465		
Zn	303	28,60	7,81	5,85	4,28	1,37	0,312	0,0033	-0,787	129,4	36,08
	318	17,80	8,03	6,02	2,68	2,25	0,811	0,0031	-2,144		
	333	9,56	9,55	7,16	1,43	4,99	1,608	0,0030	-4,451		

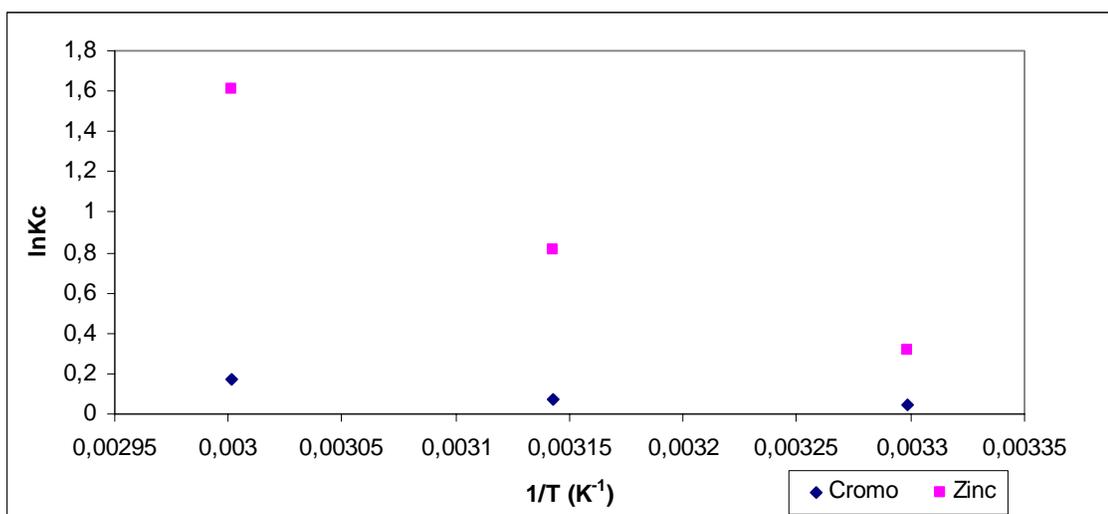


Figura 25. Determinación de parámetros termodinámicos a partir de la constante de equilibrio y la temperatura.

Los valores de ΔG con signo negativo indican la espontaneidad del proceso de adsorción, que se presenta con los dos metales en las tres temperaturas. Los valores de ΔH obtenidos indica el carácter endotérmico de los procesos, el cual es más pronunciado en el caso del zinc. Los procesos irreversibles ocurren en forma natural o espontánea, lo cual debe concluirse como que tales procesos están asociados con un incremento neto de

entropía. Hay un incremento de entropía solamente cuando el cambio ocurre espontáneamente y de aquí la irreversibilidad.

Para un ciclo reversible ΔS_{neto} y por lo tanto $\Delta S_{\text{circundante}}$ es cero, mientras que para un proceso irreversible, es positivo. Por lo tanto, el tipo de proceso en ambos metales es irreversible. [116]

4.2.8 Experimentos multietapas

Los resultados de los experimentos de adsorción en cinco etapas para determinar la forma de distribuir el adsorbente se muestran en la tabla 16 seccionando el carbón partes iguales y en forma decreciente. Cuando se trabajó con porciones iguales de adsorbente se obtuvo una mayor adsorción para el Cr, mientras que al dividir el adsorbente en cantidades diferentes, sucedió lo contrario, mejor resultado para el Zn. Se decidió seguir trabajando con el carbón dividido en partes iguales ya que prácticamente no hay diferencia en las dos formas de distribuir el carbón y por la mayor facilidad en preparar los experimentos.

TABLA 16.

RESULTADOS DE EXPERIMENTOS MULTIIETAPAS DIVIDIENDO EL ADSORBENTE EN PORCIONES IGUALES Y DIFERENTES.

	Remoción Cr global	Remoción Zn global
Porciones iguales	76%	67%
Porciones diferentes	64%	73%

En los experimentos de optimización se encontró que en la quinta etapa la concentración de Cr fue de 4,2 mg/L y en el caso del Zn fue de 53,2 mg/L. En la sexta etapa, realizada a pH de 7, el Cr terminó en 0,9 mg/L y el Zn en 7 mg/L. Con estos resultados se satisfacen las normas NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996. Los experimentos se realizaron dividiendo el carbón en partes iguales, por los resultados obtenidos en los experimentos preliminares.

El cambio en el pH a 7 en la sexta etapa obedece a la necesidad de lograr el objetivo de tener un efluente que cumpliera con las normas oficiales. El cambio tiene que ser en la última etapa, ya que en una etapa anterior interfiere en la reducción del cromo hexavalente a trivalente y por lo tanto, en su adsorción. En ese valor de pH no ocurre la precipitación de los metales, tal como se muestra en la figura 1.

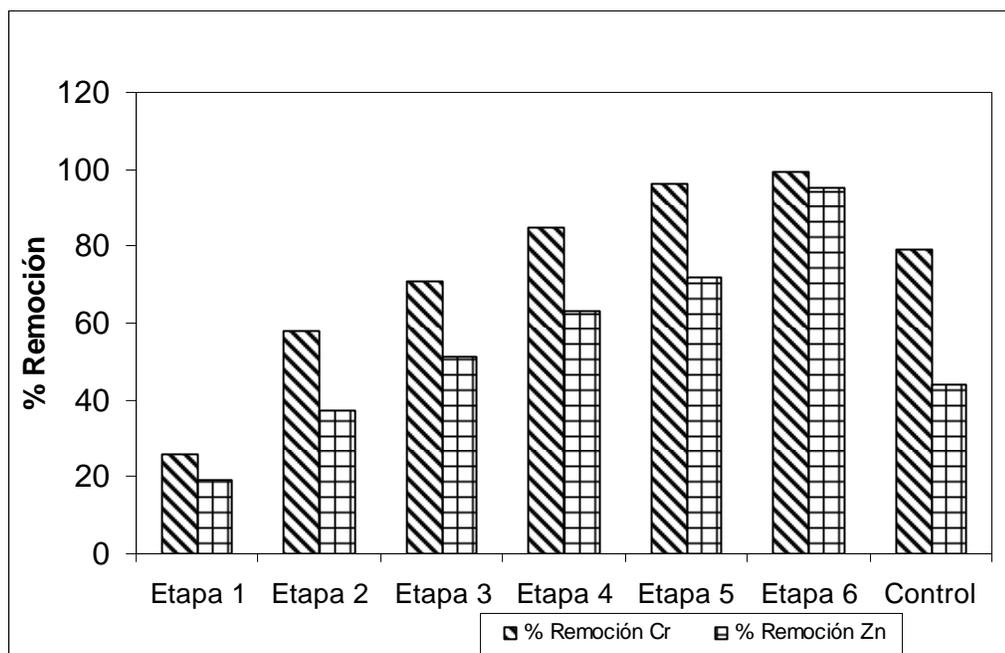


Figura 26. Cambio en el nivel de remoción a medida que avanzan las etapas.

En la figura 26 se puede ver que en el caso del Cr, en la cuarta etapa se tiene incluso una remoción 8% superior al control de una sola etapa, por lo tanto se podrían eliminar la 5ª y 6ª etapas, con un ahorro entre estas últimas dos de 33% de adsorbente. En el caso del Zn, desde la tercera etapa se tiene una remoción del 16% mayor que el experimento de una etapa, habiendo aquí un ahorro del 50%. Aquí la ventaja observada es que hay un incremento del 25% en la remoción del Cr y del 117% en el caso del Zn, con la misma cantidad de adsorbente. De acuerdo a la figura 1, el llevar a pH 7 la última etapa, no tiene efecto en la solubilidad como hidróxido del zinc.

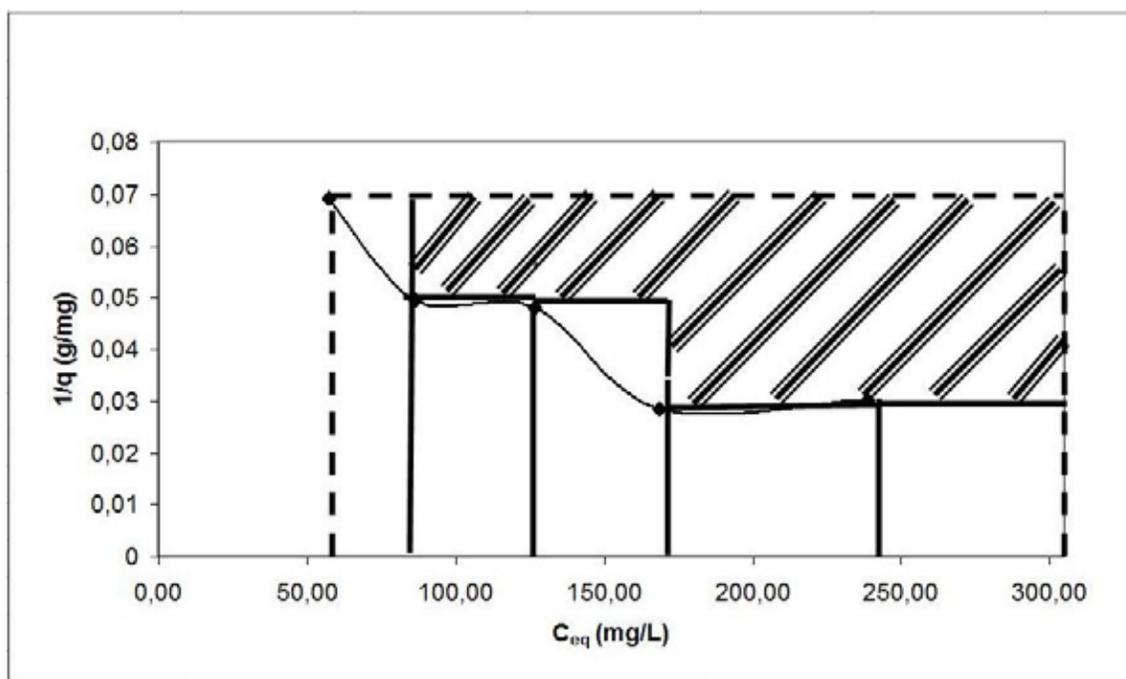


Figura 27. Diferencia en cantidad de adsorbente en multietapa vs. unietapa

En la figura 27 es posible ver gráficamente el ahorro que se logra en la cantidad de adsorbente al realizar el proceso en cinco etapas respecto a hacerlo en una sola etapa. La zona delimitada por la línea punteada representa la cantidad de adsorbente para el

proceso en una sola etapa. La zona de las barras inclinadas representa la cantidad de adsorbente que se deja de usar al hacerlo en cinco etapas.

Para el proceso de cinco etapas, la ecuación 6 queda de la siguiente manera:

$$\frac{M}{L} = \frac{(C_o - C_{e1})}{q_{e1}} + \frac{(C_{e1} - C_{e2})}{q_{e2}} + \frac{(C_{e2} - C_{e3})}{q_{e3}} + \frac{(C_{e3} - C_{e4})}{q_{e4}} + \frac{(C_{e4} - C_{e5})}{q_{e5}} + \frac{(C_{e5} - C_{e6})}{q_{e6}} \quad (\text{Ec. 36})$$

Con los datos que se muestran en la tabla 17 se despeja “M” de la ecuación 36. El volumen de trabajo es 150 mL, el peso de carbón total es 1,5 g y 0,25 es el peso de carbón por etapa.

TABLA 17

RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS MULTIETAPAS

	Conc. Zn, mg/L	Conc. Cr, mg/L	Conc. combinada de ambos metales	Capacidad combinada, mg/g	(C _o - C _e)/ q _e	% Remoción Cr	% Remoción Zn
Inicial	188,52	116,01	304,52				
1a etapa	152,24	86,257	238,50	39,62	1,67	26	19
2a etapa	119,08	49,246	168,33	42,10	1,67	58	37
3a etapa	93,03	33,690	126,72	24,97	1,67	71	51
4a etapa	69,50	16,845	86,35	24,22	1,67	85	63
5a etapa	53,24	4,206	57,45	17,34	1,67	96	72
6a etapa	8,00	0,900	8,90	29,13	1,67	99,1	95,3
Control	82,719	22,179	104,90	12,68	22,87	79	44

De acuerdo a la tabla 17 el mismo nivel de remoción de cromo se alcanza al usar 1,5 g de carbón en una sola etapa que cuando se usa 1,0 g de carbón en 4 etapas ó 0,75 g

de carbón acumulados en tres etapas en el caso del Zn. Ahí es donde se encuentra el ahorro de adsorbente, al usar 67 y 50% respectivamente, del carbón usado en una sola etapa, se logran los mismos niveles de remoción o incluso mayores al hacerlo en multietapas. Ahora bien, cuando empleamos la misma cantidad de carbón (1,5 g) en multietapas, se logran mayores niveles de remoción, que es lo que se muestra en la figura 26.

Entonces lo que planteaba originalmente, que si se incrementa la cantidad de adsorbente en pos de aumentar el nivel de remoción, compromete la capacidad de adsorción y viceversa. Al hacerlo en multietapas esto ya no ocurre, como se muestra en la tabla 17.

No se hallaron trabajos de otros investigadores en que se trabajara en la remoción de cromo hexavalente y zinc en multietapas. Contreras *et al.* (2004) estudiaron la remoción de cromo hexavalente usando carbón activado en polvo a tres diferentes niveles de pH en soluciones de 10 a 100 mg/L. Determinaron que la cinética es de segundo orden en forma global. La mayor capacidad de adsorción lograda fue 5,46 mg Cr/g carbón a pH de 3 [118].

Lach *et al.* estudiaron la adsorción de Cr(VI) en efluentes acuosos en un rango de pH de 4 a 9 usando carbón activado en condiciones estáticas. El mejor resultado se obtuvo a pH 4, que fue el que menor que se probó, logrando una capacidad de adsorción de 12 mg Cr/g de adsorbente. La cinética fue de segundo orden en un tiempo del orden de 10 horas [119].

Monser *et al.* (2002) trabajaron en la remoción por adsorción en columna de cobre, zinc, cromo y cianuro en aguas residuales. Obtuvieron capacidad de adsorción de 6,84 y 9,90 mg de metal/g de adsorbente, para cromo y zinc, respectivamente [120].

Babel *et al.* (2004) usaron carbón hecho a partir de cáscara de coco y carbón activado modificado con agentes oxidantes y/o quitosán para remover cromo hexavalente, obteniendo capacidades de adsorción del orden de 10,88 mg Cr/g de adsorbente, con porcentajes de remoción de 85 a 90%, usando un agitador orbital [20].

Leyva-Ramos *et al.* (2001) estudiaron la adsorción de Cd y Zn en carbón activado, estando ambos cationes en la misma solución, reportando hasta 16 mg Zn/g de carbón. En el 2002, reportaron en un estudio en el que se trabajó solamente con Zn, una capacidad de 18 mg Zn/g de adsorbente [121].

Minceva *et al.* (2007) trabajaron en la adsorción de Zn(II), Cd(II) y Pb(II) en zeolita clinoptilolítica natural y carbón activado granular. La adsorción competitiva fue realizada dividiendo a los cationes en tres parejas con diferentes proporciones de concentraciones iniciales, en régimen discontinuo a 25°C. Se observó una capacidad máxima para el Zn de 10,7 mg Zn/g de adsorbente [122].

Gheju *et al.* (2008) estudiaron la cinética de adsorción de Cr(VI) en carbón activado granular Nobrac CG 700 en régimen discontinuo, en un rango de pH de 1,10 a 4,05 a 24°C y concluyeron que se trata de una cinética de pseudos segundo orden [123].

Markovska *et al.* (2006) emplearon clinoptiolita y carbón activado granular para remover Zn(II) de efluentes acuosos, logrando capacidades de adsorción de 8 mg Zn/g de carbón en períodos de tiempo de 12 días a velocidad de 500 rpm [124].

En general se observa que los resultados son congruentes con los obtenidos por diversos autores. La modelo cinético reportado es el mismo, pero los períodos de tiempo para alcanzar el equilibrio son menores que los reportados por ellos. Los niveles de remoción logrados en este estudio, mayores a 99% están por arriba que los reportados. En el renglón de las capacidades de adsorción, las que se lograron en este estudio 22,21 mg Cr/g de carbón y 19,89 mg Zn/g de carbón, son superiores a las que reportan en otros trabajos de investigación.

4.2.9 Desorción

Como parte de la viabilidad económica del uso del carbón como adsorbente, es necesario regenerarlo, es decir desorber los metales que fueron removidos previamente. Con el fin de encontrar el mejor eluente para la desorción se probaron tres diferentes ácidos, mostrándose los resultados en la tabla 18.

TABLA 18.
RESULTADOS DE DESORCIÓN CON DIFERENTES ÁCIDOS.

Metal desorbido	% Desorción respecto al teórico		
	HCl 1 N	H ₂ SO ₄ 1 N	HNO ₃ 1 N
Cr	76%	83%	99%
Zn	110%	99%	99%

La desorción de 110% de Zn en el caso del HCl puede explicarse por el hecho de que este carbón fue activado por medio de sales de zinc, lo cual provoca recuperaciones de zinc mayores al 100%. Este hecho fue corroborado tratando con ácido carbón nuevo, encontrándose Zn en el ácido después de separarlo del carbón.

Se puede ver que los mejores resultados se obtienen con el ácido nítrico 1 M. Los carbones regenerados se sometieron a un nuevo ciclo de adsorción en una sola etapa para evaluar si existió una modificación en su capacidad de adsorción.

TABLA 19.
RESULTADOS DE REUSO DE CARBÓN RECUPERADO.

Metal desorbido	% Remoción			
	Carbón nuevo	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
Cr	79%	69%	64%	66%
Zn	44%	21%	26%	27%
Pérdida del poder adsorbente de Cr		-13%	-19%	-16%
Pérdida del poder adsorbente de Zn		-52%	-41%	-39%

En la tabla 19 se muestran los resultados de un ciclo de reuso. Sobre todo en el caso del Zn, hay un demérito en el poder adsorbente del carbón, aparentemente los tratamientos ácidos afectan la superficie del carbón que evita recuperar los niveles originales de adsorción.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

La determinación de PCC indica que a valores de pH superiores a 4,2, la superficie del adsorbente presenta una carga negativa y dadas las evidencias presentadas de la reducción que sufre el cromo hexavalente, el pH de 5 es una condición favorable para la interacción electrostática de ambos metales y por lo tanto para su adsorción. Dicho resultado es congruente con el hecho que el carbón no cuenta con sitios básicos.

De acuerdo a los resultados de caracterización del adsorbente, el proceso que se ve favorecido es el de adsorción, por encima del intercambio catiónico, ya que las propiedades texturales del adsorbente así lo indican. El área superficial fue de 1 620 m²/g que aunque es un valor que no de los más altos encontrados en la literatura, si es un valor de área superficial adecuado para ser usado como adsorbente. La distribución de poros indica la presencia de microporos y mesoporos, lo cual es un indicador importante acerca del poder de adsorción del material, y en resumen, se cuenta con un material más que adecuado para los fines que se persiguen.

La concentración de sitios ácidos hallada está dentro del intervalo de valores reportados en la literatura para carbones activados [105]. La presencia de dichos sitios aumenta la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. En el análisis de tamaño de partícula del adsorbente después de la molienda, se observó, que si bien la distribución fue muy amplia, se obtuvo un tamaño de partícula con el cual, bajo las condiciones de experimentación, se cumplieron las metas de dejar el efluente con una concentración < 1 mg/L de Cr y < 10 mg/L de de Zn y un ahorro de al menos 30% de adsorbente.

En los diseños de experimentos fue patente la importancia de la variable de pH para los dos metales estudiados. El pH óptimo de trabajo fue 5, que es un valor favorable, primero para la reducción del cromo hexavalente y luego, para la interacción del adsorbente con ambos cationes. Al final, para lograr los niveles de la norma mexicana, un incremento en el pH a 7 favoreció tal objetivo ya que se logró una concentración de 0,9 mg/L de Cr y 7 mg/L de Zn. En este caso al seguir incrementando el pH, la carga superficial se corrió hacia el lado negativo, como se muestra en la figura 12, favoreciendo la interacción electrostática. El incremento de pH a 7 no afectó en la solubilidad de los metales, ya que en el caso del cromo, ya se encontraba adsorbido, prácticamente en forma completa y en el caso del Zn, después de este pH es cuando comienza la precipitación, de acuerdo a la figura 1. En lo que respecta a los experimentos multietapas, significó el poder lograr la meta de dejar la fase acuosa con un nivel de metal por debajo del límite de la norma.

El nivel de adsorbente por volumen de solución también resultó ser una variable de importancia, que desde los experimentos preliminares ya se había perfilado para ser

de las más importantes, estableciéndose en 10 g/L, permitiendo niveles de remoción >95%, de entrada con capacidades de adsorción entre 15 y 20 mg/g de adsorbente.

La capacidad máxima de adsorción para el cromo, se incrementó de 12 mg/g a 30°C a 17 mg/g a 60°C. En el caso del zinc, la capacidad máxima de adsorción se incrementó de 8,5 mg/g a 30°C a 12,2 mg/g a 60°C, lo que indica que el proceso de adsorción es endotérmico en ambos casos, con valores de 36,08 kJ/mol en el caso de Zn y 3,43 kJ/mol en el caso de Cr.

En el caso del modelo cinético, donde el de pseudo segundo orden resultó ser el que mejor se ajusta a los datos experimentales, es congruente con el hecho de que hay una interacción química en el cromo, como lo es la reducción del estado hexavalente al trivalente. El tiempo para alcanzar el equilibrio en los estudios de adsorción fue de 3 horas.

En la termodinámica del proceso, los valores de entalpía de adsorción indican que se trata de un proceso de fisisorción, en el cual la entalpía está situada entre 5 y 40 kJ/mol. Generalmente el cambio en la energía libre para fisisorción está entre -20 y 0 kJ/mol y el de quimisorción entre -80 y -400 kJ/mol, por lo que se refuerza la conclusión que el tipo de adsorción es física y además se concluye que los procesos son espontáneos por los valores positivos de ΔG .

En el caso de las isotermas de adsorción, el modelo de Prausnitz-Radke de tres parámetros, se ajusta mejor a los datos experimentales. Se presentan evidencias suficientes de cómo el modelo mencionado refleja de una mejor manera lo obtenido en la práctica, respecto a Langmuir y Freundlich, los otros dos modelos considerados.

Las capacidades de adsorción logradas fueron de 17 mg Cr/g adsorbente y 10 mg Zn/g adsorbente, los cuales son valores dentro de los rangos reportados en la literatura que se consultó, al hallar un mínimo de 7 y un máximo de 23 mg Cr/g de adsorbente y 10 mg Zn/g adsorbente.

En los estudios de adsorción multietapa se logró un ahorro en la cantidad de adsorbente obteniendo incluso, mejores niveles de remoción respecto al hacerlo en una sola etapa para cromo y zinc, en una solución conteniéndolos a ambos, con una disminución del 33 y 50% en la cantidad de carbón, respectivamente. Si se comparan ambos tipos de procesos, usando la misma cantidad de adsorbente, al trabajar en multietapas, la remoción aumenta 25% para el Cr y 117% para el Zn respecto a hacerlo en una sola etapa. La capacidad en forma combinada de los dos metales, aumentó 133%.

En el aspecto de la regeneración del adsorbente, no se observa una diferencia apreciable entre el tratamiento con ácido nítrico, sulfúrico y clorhídrico, aunque por costo, el más recomendable es el ácido sulfúrico. El costo preparando una solución de la misma concentración con HCl es el doble y con HNO₃ es el triple. Sin embargo al usar este carbón recuperado, se observa una disminución del 16% en la remoción de cromo y 44% en el caso del zinc, respecto a un control con carbón nuevo.

5.2 Recomendaciones

Todos los experimentos en multietapa fueron realizados con los dos metales en la misma solución, por lo que se recomienda realizar estudios con los metales por separado, a fin de observar si un incremento en los porcentajes de remoción y/o capacidad de adsorción, bajo estas condiciones, explica que cuando se realizan los experimentos con ambos metales en disolución, la competencia de los metales por los sitios de adsorción se presenta.

Asimismo se sugiere experimentación referente al ajuste de pH a 6 desde las primeras etapas, aunque en teoría, esto estaría contraindicado por afectar la reducción del cromo hexavalente, ya que aumentar el pH volvería la superficie del carbón más negativa, con lo que la posibilidad de atracción entre la superficie y los iones se aumentaría.

Dado que el pH es una variable de suma importancia en la remoción de ambos metales, se recomienda en posteriores estudio el uso de un amortiguador en la solución, ya que durante el proceso, el cambio de pH está ocurriendo y éste podría ayudar a un mejor control que conlleve a una mejor eficiencia.

En el caso del material adsorbente, aunque el área superficial lograda fue bastante buena, hay un área de oportunidad en la distribución de tamaño de partícula, por lo que se sugiere, hacer una clasificación en el material a usar en el proceso.

Como lo indican los resultados, al trabajar con carbón regenerado, es necesario llevar ese indicador a niveles más cercanos a los que se tienen con carbón nuevo para que realmente haya una mejor viabilidad económica, donde una forma, sería probando concentraciones de ácido mas bajas, dado que a concentraciones de 1 N, la adsorción del carbón regenerado no alcanza los niveles del carbón nuevo.

Las condiciones y parámetros que se determinaron en este estudio pueden ser escalados a nivel piloto y de planta en régimen discontinuo, haciendo las consideraciones pertinentes y pueden ser punto de partida para trabajar con carbón granular en un régimen continuo.

REFERENCIAS

1. Guerrero, Manuel, El agua, La ciencia para todos, Tomo 102, 3ª Edición, Fondo de Cultura Económica, México, pp. 40, 77, (2001).
2. Bortman, Merci, Brimblecombe, Peter, Cunningham, Maru Ann, Cunningham, William P. y Freedman, William., Environmental Encyclopedia, Third Edition, Thomson Gale, EUA, pp. 708-709, (2003).
3. Volke Sepúlveda, Tania, Velasco Trejo, Juan A. y de la Rosa Pérez, David A., Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, Primera edición, México, pp. 34-36, 19-23, 25-26, (2005).
4. Manahan, Stanley. E., Fundamentals of Environmental Chemistry, CRC Press, EUA, pp. 508-512, (2001).
5. <http://www.hofflandenv.com/src/home.xml> (Visitada el 9 de noviembre de 2007).
6. Weiner, Eugene R., Applications of environmental aquatic chemistry, A practical guide, 2nd. Edition, CRC Press, EUA, pp. 109-120, (2008).
7. Nordberg, Gunnar F., Fowler, Bruce A., Nordberg, Monica y Friberg, Lars. Handbook on the Toxicological of Metals, 3rd Edition. Associated Press. EUA, p. 167, (2005).
8. Inorganic Contamination Accumulation in Potable Water Distribution Systems. United States Environmental Protection Agency. December 2006. <http://www.epa.gov/safewater/disinfection/tcr/index.html>. (Visitada el 17 de agosto de 2008).
9. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. SEMARNAT. <http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM-001-ECOL.pdf>. (Visitada el 9 de noviembre de 2007).

10. Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. SEMARNAT.
<http://www.semarnat.gob.mx/leyesy normas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM-ECOL-002.pdf>. (Visitada el 9 de noviembre de 2007).
11. Lin, S. H., Lai, S. L. y Leu, H. G. Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process. *J. Hazard. Mat.* 76 (1): 139-153. (2000).
12. USEPA Toxicological Review of Hexavalent Chromium (CAS No. 18540-29-9) In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC. (1998).
<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0144-tr.pdf>. (Visitada el 9 de noviembre de 2007).
13. State of Ohio Environmental Protection Agency Office of Pollution Prevention. Pollution Prevention Opportunities for PBT Chemicals Zinc and Zinc Compounds.. Number 98. (2002).
http://www.epa.state.oh.us/ocapp/p2/mercury_pbt/fact98.pdf. (Visitada el 9 de noviembre de 2007).
14. Inglezakis, V.J. y Pouloupoulos, S.G. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Design of Operations Environmental Applications, Elsevier, EUA, pp. 31-33, (2006).
15. Moreno-Piraján, Juan Carlos, Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Ediciones Uniandes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, Colombia, pp. 155-158, 160-165, 168-169, 172-176, (2005).
16. Bansal, Roop Chand y Goyal, Meenakshi. Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis, EUA, pp. 10, 25-26, 316-326, 353-355 y 361-364, (2005).
17. Condon, James B., Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Reino Unido, p. 69, (2006).
18. Marsh, Harry, Rodriguez-Reinoso, Francisco, Activated carbon, Elsevier Science & Technology Books, pp. 11-12, 185-186, 324-325, 353, 387-389, 393-394, 397-398 y 463, (2006).
19. Cabatingan, L. K., Agapay, R. C., Rakels, J. L., Ottens, M. y van der Wielen, L. A. M. Potential of Biosorption for the Recovery of Chromate in Industrial Wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 2302-2309. (2001).

20. Babel, S. y Kurniawan, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*. 54: 951–967. (2004).
21. Kannan, N. y Vanangamudi, A. A study on chromium(VI) by adsorption on lignite coal. *Indian J. Environ. Protection*. 11: 241-254. (1991).
22. Huang, C.P. y Wu, M. H., Chromium removal by carbon adsorption. *J. Water Pollution Control Federation*. 47: 2437-2446. (1975).
23. Huang, C.P. y Wu, M. H., The removal of chromium(VI) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Water Res*. 11: 673-679. (1977).
24. Mohan, D., Singh, K. P. y Singh, V. K. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbons Derived from Agricultural Waste Materials and Activated Carbon Fabric Cloth. *Ind. Eng. Chem. Res*. 44: 1027-1042. (2005).
25. Leyva Ramos, R., Bernal Jácome, L.A., Mendoza Barron, J., Fuentes Rubio, L. y Guerrero Coronado, R.M. Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. *J. Hazardous Mat.* B90: 27–38. (2002).
26. Leyva-Ramos, R., Juarez-Martinez, A., y Guerrero-Coronado, R.M. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon. *Water Sci. Technol*. 30: 191-197. (1994).
27. Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M., y Mendoza-Barron. Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 62: 64-70. (1995).
28. Pepper, Ian L., Gerba, Charles P. y Brusseau, Mark L. Environmental and Pollution Science, Associated Press, 2nd Edition, EUA, p 437, (2006).
29. Reynolds, Tom D. y Richards, Paul D. Unit operations and processes in environmental engineering, 2nd Edition. PWS Publishing Company, EUA, pp 102, 120-121, 350-351, (1996).
30. Eckenfelder Jr., W. Wesley, Industrial Water Pollution Control, Mc Graw Hill, 3rd Edition, EUA, pp. 51-53, 124, (2000).
31. Mollah, M. Yousuf A., Schennach, Robert, Parga, Jose R. y Cocke, David L. Electrocoagulation (EC)—science and applications. *J. Hazard. Mat.* B84: 29–41. (2001).
32. Electroflocculation: Removal of oil, heavy metals and organic compounds from oil-in-water emulsions. *Filtration & Separation*. 13: 295. (1996).

33. Wastewater Technology Fact Sheet Chemical Precipitation. EPA 832-F-00-018. (2000). www.epa.gov/owm/mtb/chemical_precipitation.pdf. (Visitada el 9 de noviembre de 2007).
34. Reyes Toriz, E. D., Cerino Córdova, F. de J. y Suárez Herrera, M. A.. Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. Ingenierías. Vol. IX, No. 31: 59-64. (2006).
35. Özer, A., Altundoan, H. S., Erdem, M. y Ttimen, F. A study on the Cr(VI) removal from aqueous solutions by steel wool. Environ. Pollution. 97 (1-2): 107-112. (1997).
36. Zhou, P., Huang, J., Li, A. W. F. y Wei, S. Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor. Wat. Res. 33 (8): 1918-1924. (1999).
37. Matlock, M. M., Howerton, B. S. y Atwood D. A. Chemical Precipitation of Lead from Lead Battery Recycling Plant Wastewater. Ind. Eng. Chem. Res. 41: 1579-1582. (2002).
38. Guillard, D. y Lewis, A. E. Nickel Carbonate Precipitation in a Fluidized-Bed Reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 40: 5564-5569. (2001).
39. Soto R., E., Lozano R. T., Barbarín C., J. M. y Alcalá R., M. Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. Ingenierías. Vol. VII, No. 23: 46-51. (2004).
40. Ganesh, R., Robinson, K. G., Chu, L., Kucsmas, D. y Reed, G. D. Reductive precipitation of uranium by *Desulfovibrio desulfuricans*: evaluation of cocontaminant effects and selective removal. Wat. Res. 33 (16): 3447-3458. (1999).
41. Jong, T. y Parry, D. L. Removal of sulfate and heavy metals by sulphate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. Wat. Res. 37: 3379-3389. (2003).
42. www.nzic.org.nz/ChemProcesses/water/13D.pdf. (Visitada el 9 de noviembre de 2007).
43. Sengupta, S. y Sengupta, A. K. Chelating ion-exchangers embedded in PTFE for decontamination of heavy-metal-laden sludges and soils. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 191: 79-95. (2001).
44. Valverde, J. L., de Lucas, A., González, M. y Rodríguez, J. F. Ion-Exchange Equilibria of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , and Na^+ Ions on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120. J. Chem. Eng. Data. 46: 1404-1409. (2001).

45. Petrus, R. y Warchoń, J. Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$. *Microporous and Mesoporous Materials*. 61: 137–146. (2003).
46. Vaca Mier, M., López Callejas, R., Gehr, R., Jiménez Cisneros, B. E. y Álvarez, P. J. J. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Wat. Res.* 35 (2): 373-378. (2001).
47. Çulfaz, M. y Yağız, M. Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead–sodium and cadmium–sodium equilibria. *Sep. Purif. Technol.* 37: 93–105. (2004).
48. Bhattacharyya, D., Hestekin, J.A., Ritchie, S.M.C. y Bachas, L.G. Functionalised membranes remove and recover metals dissolved heavy metals. *Membrane Technology No. 110*: 8-11. (1999).
49. Ritchie, S.M.C. y Bhattacharyya, D. Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation. *J. Hazard. Mat.* 92: 21–32. (2002).
50. Genç, Ö., Soysal, L., Bayramoğlu, G., Arica, M.Y. y Bektaş, S. Procion Green H-4G immobilized poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes for heavy metal removal. *J. Hazard. Mat.* B97: 111–125. (2003).
51. Alpatova, A., Verbych, S., Bryk, M., Nigmatullin, R. y Hilal, N. Ultrafiltration of water containing natural organic matter: heavy metal removing in the hybrid complexation–ultrafiltration process. *Sep. Purif. Technol.* Vol 40. No. 2: 155-162. (2004).
52. Bohdziewicz, J. Removal of chromium ions (VI) from underground water in the hybrid complexation-ultrafiltration process. *Desalination*. 129: 227-235. (2000).
53. Reddada, Z., Gérente, C. A., Yves T., J. F. y Le Cloireca, P. Cadmium and lead adsorption by a natural polysaccharide in MF membrane reactor: experimental analysis and modelling. *Wat. Res.* 37: 3983–3991. (2003).
54. Müslehiddinoğlu, J., Uludağ, Y., Önder Ö. H. y Yılmaz, L. Determination of heavy metal concentration in feed and permeate streams of polymer enhanced ultrafiltration process. *Talanta*. 46: 1557–1565. (1998).
55. Kožuh, N., Štupar, J. y Gorenc, B. Reduction and Oxidation Processes of Chromium in Soils. *Environ. Sci. Technol.* 34: 112-119. (2000).
56. Wittbrodtand, P. R. y Palmer, C. D. Effect of Temperature, Ionic Strength, Background Electrolytes, and Fe(III) on the Reduction of Hexavalent

- Chromium by Soil Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 30: 2470-2477. (1996).
57. Ozer, A., Altundoan, H. S. y Erdem, M.; Ttinen, F. A study on the Cr(VI) removal from aqueous solutions by steel wool. *Environ. Pollution*, Vol. 97, No. 1-2: 107-112. (1997).
 58. Cañizares-Villanueva, R. O. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42: 131-143. (2000).
 59. Sang Yun, Y., Hee Park, D., Moon Park, J. y Volesky, B. Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass. *Environ. Sci. Technol.* 35: 4353-4358. (2001).
 60. Viamajala, S., Peyton, B. M., Apel, W. A., y Petersen, J. N. Chromate Reduction in *Shewanella oneidensis* MR-1 Is an Inducible Process Associated with Anaerobic Growth. *Biotechnol. Prog.* 18: 290-295. (2002).
 61. Huang, C. y Huang, C. P. Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) removal. *Wat. Res.* Vol. 30, No. 9: 1985-1990. (1996).
 62. Klimmek, S., Stan, J., Wilke, A., Bunke, G. y Buchholz, R. Comparative Analysis of the Biosorption of Cadmium, Lead, Nickel, and Zinc by Algae. *Environ. Sci. Technol.* 35: 4283-4288. (2001).
 63. Mewett, J. R. Electrokinetic Remediation of Arsenic Contaminated Soils. Beng. Tesis para obtener el grado de Master of Engineering Science. School of Science and Engineering. University of Ballarat. Australia. (2005). [www://http://digthesis.ballarat.edu.au/adt/uploads/approved/adtADT20051027.161900/public/02whole.pdf](http://digthesis.ballarat.edu.au/adt/uploads/approved/adtADT20051027.161900/public/02whole.pdf). (Visitada el 17 de agosto de 2008).
 64. Virkutyte, J., Sillanpää, M. y Latostenmaa, P. Electrokinetic soil remediation - critical overview. *The Science of the Total Environment* 289: 97-121. (2002).
 65. Chung, H.I. y Kang, B.H. Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. *Eng. Geology.* 53: 139-150. (1999).
 66. Li, Z., Yu, J. y Neretnieks, I. A new approach to electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals. *J. Contaminant Hydrology.* 22: 241-253. (1996).
 67. Kim, S., Moon, S., Kim, K. y Yun, S. Pilot scale study on the ex situ electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludges. *Wat. Res.* 36: 4765-4774. (2002).

68. Lee, H. y Yang, J. A new method to control electrolytes pH by circulation system in electrokinetic soil remediation. *J. Hazard. Mat.* B77: 227–240. (2000).
69. Denizli, A. T., Salih, B. y Özdural, A. Cibacron Blue F3GA[®]-attached polyvinylbutyral microbeads as novel magnetic sorbents for removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions. *J. Chrom.* A793: 47–56. (1998).
70. Kumar, A., Rao, N.N. y Kaul, S.N. Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal - preparation, characterization and application. *Bioresource Technol.* 71: 133-142. (2000).
71. Orlando, U.S., Baes, A.U. y Nishijima, W. y Okada, M. Comparative effectivity of different types of neutral chelating agents for preparing chelated bagasse in solvent-free conditions. *M. J. Cleaner Production.* 12: 753–757. (2004).
72. Matlock, M. M., Henke, Kevin R. y Atwood, D. A. Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs. *J. Hazard. Mat.* B92: 129–142. (2002).
73. Komnitsas, K., Bartzas, G. y Paspaliaris, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals Eng.* 17: 183–194 (2004).
74. Park, J., Lee, S., Lee J. y Lee, C. Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B). *J. Hazard. Mat.* B95: 65–79. (2002).
75. Alonso, A.I. y Pantelides, C. C. Modelling and simulation of integrated membrane processes for recovery of Cr(VI) with Aliquat 336[®]. *J. Membrane Sci.* 110: 151-167. (1996).
76. Denzili, A., Salih, B., Arica, M. Y., Kesenci, K., Hasirci, V. y Piskin, E. Cibacron Blue F3GA[®]-incorporated macroporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) affinity membranes for heavy metal removal. *J. Chrom.* A758: 217-226. (1997).
77. Kamal, M., Ghaly, A.E., Mahmoud, N. y Cöte, R. Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. *Environ. International.* 29: 1029– 1039. (2004).
78. Manios T., Stentiford, E.I. y Millner P. Removal of heavy metals from a metaliferous water solution by *Typha latifolia* plants and sewage sludge compost. *Chemosphere.* 53: 487–494. (2003).
79. Trtić-Petrović, T. y Jönsson, J. Å. Application of SLM extraction for investigation of metal-humic acid bindings. *Desalination.* 148: 247-251. (2002).

80. Velizarova, E., Ribeiro, A. B., Mateus, E. y Ottosen, L. M. Effect of different extracting solutions on the electro-dialytic remediation of CCA-treated wood waste Part I. Behaviour of Cu and Cr. *J. Hazard. Mat. B107*: 103–113. (2004).
81. Alonso, A. I., Galán, B., González, M. y Ortiz, I.. Experimental and Theoretical Analysis of a Nondispersive Solvent Extraction Pilot Plant for the Removal of Cr(VI) from a Galvanic Process Wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38: 1666-1675. (1999).
82. Ebner, A.D., Ritter, J.A. y Ploehn H.J. Feasibility and limitations of nanolevel high gradient magnetic separation. *Sep. Purif. Technol.* 11: 199-210 (1997).
83. Rikers R.A., Rem, P. y Dalmijn W.L. Improved method for prediction of heavy metal recoveries from soil using high intensity magnetic separation (HIMS). *Int. J. Miner. Process.* 54: 165–182. (1998).
84. Denizli, A., Tanyolaç, S. B. y Özdural, A. Cibacron Blue F3GA[®]-attached polyvinylbutyral microbeads as novel magnetic sorbents for removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions. *J. Chrom. A793*: 47–56. (1998).
85. Chaychian, M., Al-Sheikhly, M., Silverman, J. y McLaughlin, W. L. The mechanisms of removal of heavy metals from water by ionizing radiation. *Radiar. Phys. Chem.* 53: 145-150. (1998).
86. Ponomarev, A. V., Bludenko, A. V., Makarov, I. E., Pikaev, A. K., Kim, D. K., Kim, Y. y Han, B. Combined electron-beam and adsorption purification of water from mercury and chromium using materials of vegetable origin as sorbents. *Radiar. Phys. Chem.* 49 (4): 473-476. (1997).
87. de Mesquita, J. P., Martelli, P. B., Gorgulho, H. de F. Characterization of Copper Adsorption on Oxidized Activated Carbon. *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (6): 1134-1137. (2006).
88. Leyva Ramos, R., Díaz Flores, P. E., Guerrero Coronado, R. M.; Mendoza Barrón, J. y Aragón Piña, A. Adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado. *Rev. Soc. Quím. Mex.* 48: 196-202. (2004).
89. Leyva-Ramos, R., Diaz-Flores, P. E., Aragon-Piña, A., Mendoza-Barron, J. y Guerrero-Coronado, R. M. Adsorption of Cadmium (II) from an Aqueous Solution onto Activated Carbon Cloth. *Sep. Sci. Technol.* 40: 1–16. (2005)
90. Radovic, Ljubisa R., Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 30, CRC Press. EUA, pp. 150-153, (2008).

91. Atomic Absorption Methods Manual for Flame Operation Volume 1. Part Number 42208-01, EUA, Termo Jarrell Ash Corporation, pp. 9-25, 9-26, 9-131, 9-132, (1986).
92. Robles, J. O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM) Catalysis Laboratory University of Illinois at Chicago. pp 3-5. (2003)
93. Kula, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H. y Çelik, A. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technol.* 99 (3): 492-501. (2008).
94. Yang, Ralph T., Adsorbents. Fundamentals and Applications, Wiley Interscience, EUA, pp. 101-102, (2003).
95. Mastersizer 2000 User manual. MAN0384 Issue 1,0. England. (2007).
96. Treybal, Robert E., Operaciones de transferencia de masa, McGrawHill, 2ª edición, México, p. 634, (1998).
97. Yun, Y., Park, D., Park, J. M. y Volesky, B. Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass. *Environ. Sci. Technol.* 35: 4353-4358. (2001).
98. Ricordel, S., Taha, S. y Cisse, I.; Dorange, G. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. *Sep. Purif. Technol.* 24: 389–401. (2001).
99. Bhattacharyya, K. G. y Sengupta, S. Adsorption of Chromium(VI) from Water by Clays. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 7232-7240. (2006).
100. Boonamnuyvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W. y Jarudilokkul, S. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Sep. Purif. Technol.* 35: 11–22. (2004).
101. Gupta, V. y Sharma, S. Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions Using Red Mud. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3612-3617. (2002).
102. Gupta, V. y Sharma, S. Removal of Zinc from Aqueous Solutions Using Bagasse Fly Ash -a Low Cost Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42: 6619-6624. (2003).
103. Lu, C., Chiu, H. y Liu, C. Removal of Zinc(II) from Aqueous Solution by Purified Carbon Nanotubes: Kinetics and Equilibrium Studies *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 2850-2855. (2006).

104. Sarin, V. y Pant, K.K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technol.* 97: 15–20. (2006).
105. Ramos Leyva, R., Velázquez Vargas, L. G., Mendoza Barrón, J. y Guerrero Coronado, R. M. Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado. *J. Mex. Chem. Soc.* 46 (2): 159-166. (2002).
106. Hernández Orta, M. G., Barrón Mendoza, J, Guerrero Coronado, R. M. y Leyva Ramos, R. Adsorción de pentaclorofenol en solución acuosa sobre carbones activados comerciales. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental. Universidad Autónoma de México.* 19 (3): 137-144. (2003)
107. Lacour, S., Bollinger, J. C., Serpaud, B., Chantron, P. y Arcos, R. Removal of heavy metals in industrial wastewaters by ion-exchanger grafted textiles. *Anal. Chim. Acta.* 428: 121–132. (2001).
108. Speight, James G., Lange's Handbook of Chemistry, 16th Edition, McGrawHill, pp. 1152-1156, (2005).
109. Jayson, G.G., Sangster, J.A., Thompson, G., y Wilkinson, M.C., Adsorption of chromium from aqueous solution onto activated charcoal cloth. *Carbon.* 31: 487-490. (1993).
110. Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Rodriguez-Gordillo, J. y Bautista-Toledo, I. Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon.* 26: 363-369. (1988).
111. Abia, A.A. y Asuquo, E. P. Lead (II) and nickel (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified agriculture adsorbents. *African J. Biotechnol.* 5 (16): 1475-1482. (2006).
112. Igwe, J.C. y Abia, A.A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Ecl. Quím. São Paulo.* 32(1): 33-42. (2007).
113. Kaoser, S, Barrington, S, Elektorowicz, M. y Wang, L. Effect of Pb and Cd on Cu adsorption by sand–bentonite liners. *Can. J. Civ. Eng.* 32: 241–249. (2005).
114. Gomes, P.C., Fontes, M.P.F., da Silva, A.G., de Mendonça, S.E. y Netto, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Science Society of America Journal.* 65(4): 1115–1121. (2001).
115. Nightingale, E.R. Phenomenological theory of ion salvation. Effective radii of hydrated ions. *J. Phys. Chem.* 63: 1381-1387. (1959).

116. Maron, Samuel H. y Prutton, Carl F., Fundamentos de Fisicoquímica, Limusa Noriega Editores, México, pp. 176-177, (1994).
117. Glasstone, Samuel. Thermodynamics for Chemists, D. Van Nostrand Company, inc., EUA, pp. 144-147, (1947).
118. Contreras, E.M., Ferro Orozco, A.M., Urriza, M., Bertola, N.C. y Zaritzky N.E. Cinética de remoción de Cr(VI) con carbón activado. Desafíos ambientales y del saneamiento en el siglo XXI. Buenos Aires, AIDIS Argentina, (2004).
119. Lach, J., Ociepa, E. y Neczaj, E. Adsorption of chromate anions from aqueous solutions at different pH values. www.prague2003.fsu.edu. (Visitado 4 de enero de 2009)
120. Monser, L. y Adhoum, N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology*. 26:137–146. (2002)
121. Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L. A., Guerrero-Coronado, R. M. y Fuentes-Rubio, L. Competitive adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solution onto activated carbon. *Separation Science and Technology*. 36(16): 3673–3687. (2001).
122. Minceva, M., Markovska, L. y Meshko, V. Removal of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 26(2): 125–134. (2007).
123. Gheju, M. y Miulescu, A. Kinetics of Hexavalent Chromium Adsorption on Granular Activated Carbon. *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timișoara)*. 53(67): 1-2. (2008).
124. Markovska, L. T. Meshko, V. D. y Marinkovski, M. S. Modeling of the adsorption kinetics of zinc onto granular activated carbon and natural zeolite. *J. Serb. Chem. Soc.* 71(8–9): 957–967. (2006).

APÉNDICES

APÉNDICE A

REPORTE DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

APÉNDICE A
REPORTE DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

Fecha: 26-jul-08

Nivel	Nombre	Conc µg/mL		Abs	FC	Referencia		Resultado		
1	Cr	0,75		0,0680	0,0907		DESVESTA	0,0063		
2	Cr	0,55		0,0500	0,0909		PROMED	0,0961		
3	Cr	0,35		0,0360	0,1029		%CV	6,51		
4	Cr	0,15		0,0150	0,1000		R ²	0,99448		
Criterios de aceptación:								R	0,99724	
								m	0,0865	
							%CV ≤ 20%		b	0,003325
							r ≥ 0.99			

1. En una hoja de EXCEL[®] se calcularon las concentraciones de las soluciones al final de los experimentos usando las ecuaciones 11, 12 y 13.

$$Conc_{SolnExp} = Conc_{Diln} \times f_{Diln} \quad (\text{Ec. 37})$$

Donde:

ConcSolnExp = Concentración de la solución del experimento, mg/L.

ConcDiln = Concentración de la dilución que se preparó para leer en el equipo,
mg/L.

f_{Diln} = Factor de dilución.

$$Conc_{Diln} = \frac{Abs - b}{m} \quad (\text{Ec. 38})$$

Donde:

$Conc_{Diln}$ = Concentración de la dilución que se preparó para leer en el equipo,
mg/L.

Abs = Absorbancia que reporta el equipo

b = Intersección del gráfico de Absorbancia vs. Conc. de las soluciones de
trabajo.

m = Pendiente del gráfico de Absorbancia vs. Conc. de las soluciones de
trabajo.

$$f_{Diln} = \frac{VolAfor_1 \times VolAfor_2 \times \dots \times VolAfor_n}{VolAlícuota_1 \times VolAlícuota_2 \times \dots \times VolAlícuota_n} \quad (\text{Ec. 39})$$

Donde:

$VolAfor$ = Volumen al que se aforó la dilución, mL.

$VolAlícuota$ = Volumen que se tomó de la solución del experimento, mL.

APÉNDICE B

DATOS EXPERIMENTALES DE PCC

APÉNDICE B

DATOS EXPERIMENTALES DE PCC.

Parte ácida			Parte alcalina		
Volumen, mL	pH ads	pH bco.	Volumen, mL	pH ads.	pH bco.
0,2	3,47	2,58	0,2	8,61	2,83
0,4	3,65	2,65	0,4	9,4	2,96
0,8	2,86	2,46	0,8	10,45	3,35
1,2	2,68	2,47	1,2	10,59	5,84
1,6	2,55	2,31	1,6	10,97	5,17
2	2,45	2,35	2	10,76	6,65
3	2,29	2,14	3	11,22	7,80
4	2,13	2,03	4	11,49	8,15
6	2,01	1,94	6	11,58	9,79
8	2,09	2,02	8	11,79	11,39
10	1,78	1,78	10	11,83	11,38

Donde:

pH ads: pH en la solución con adsorbente

pH bco: pH en la solución sin adsorbente

APÉNDICE C

AJUSTE DE DATOS DE PCC USANDO EL SOLVER

APÉNDICE C

AJUSTE DE DATOS DE PCC USANDO EL SOLVER

Porción alcalina del blanco				
Volumen, mL	pH exp.	pH modelo	Residual	% Desviación
0,1	8,61	8,99	0,14	4,40
0,2	9,4	9,54	0,02	1,48
0,4	10,45	10,09	0,13	3,45
0,6	10,59	10,41	0,03	1,69
0,8	10,97	10,64	0,11	3,01
1	10,76	10,82	0,00	0,53
1,5	11,22	11,14	0,01	0,73
2	11,49	11,37	0,02	1,07
3	11,58	11,69	0,01	0,94
4	11,79	11,92	0,02	1,08
5	11,83	12,09	0,07	2,23
Suma de residuales			0,56	

Porción alcalina con adsorbente				
Volumen, mL	Ph exp.	pH modelo	Residual	% Desviación
0,1	2,83	1,29	2,38	54,51
0,2	2,96	2,99	0,00	0,86
0,4	3,35	4,68	1,78	39,81
0,6	5,84	5,68	0,03	2,79
0,8	5,17	6,38	1,47	23,44
1	6,65	6,93	0,08	4,19
1,5	7,8	7,92	0,01	1,56
2	8,15	8,63	0,23	5,85
3	9,79	9,62	0,03	1,73
4	11,39	10,32	1,13	9,35
5	11,38	10,87	0,26	4,47
Suma de residuales			7,40	

Porción ácida del blanco				
Volumen, mL	pH exp.	pH modelo	Residual	% Desviación
-5	1,78	1,88	0,01	5,62
-4	2,09	1,90	0,04	9,07
-3	2,01	1,96	0,00	2,68
-2	2,13	2,11	0,00	1,06
-1,5	2,29	2,26	0,00	1,20
-1	2,45	2,52	0,00	2,79
-0,8	2,55	2,66	0,01	4,40
-0,6	2,68	2,84	0,02	5,90
-0,4	2,86	3,05	0,04	6,74
-0,2	3,65	3,32	0,11	9,18
-0,1	3,47	3,47	0,00	0,08
Suma de residuales			0,24	

Porción ácida con adsorbente				
Volumen, mL	Ph exp.	pH modelo	Residual	% Desviación
-5	1,78	1,93	0,02	8,62
-4	2,02	1,94	0,01	3,80
-3	1,94	1,97	0,00	1,53
-2	2,03	2,04	0,00	0,57
-1,5	2,14	2,12	0,00	1,15
-1	2,35	2,24	0,01	4,81
-0,8	2,31	2,31	0,00	0,20
-0,6	2,47	2,39	0,01	3,28
-0,4	2,46	2,49	0,00	1,27
-0,2	2,65	2,62	0,00	1,29
-0,1	2,58	2,69	0,01	4,20
Suma de residuales			0,06	

APÉNDICE D

PARÁMETROS PARA EL CÁLCULO DE LA CARGA SUPERFICIAL

APÉNDICE D**PARÁMETROS PARA EL CÁLCULO DE LA CARGA SUPERFICIAL**

pH	Vol _{Bco}	Vol _{Ads}	CS
2	4,40	2,20	0,136
2,5	1,03	0,38	0,040
3	0,45	0,24	0,012
4	0,19	0,90	-0,044
8,5	0,05	1,90	-0,114
9	0,10	2,33	-0,138
9,5	0,19	2,86	-0,165
10	0,36	3,50	-0,194
10,5	0,67	4,30	-0,224
11	1,26	5,27	-0,248
11,5	2,37	6,46	-0,253

Donde:

$$AS = 1\,514 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$C_{\text{soln}} = 0,097 \text{ mol/L}$$

$$m = 0,1 \text{ g}$$

APÉNDICE E

CURVAS DE TITULACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS Y DE PRIMERA DERIVADA

APÉNDICE E

CURVAS DE TITULACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS Y DE PRIMERA

DERIVADA

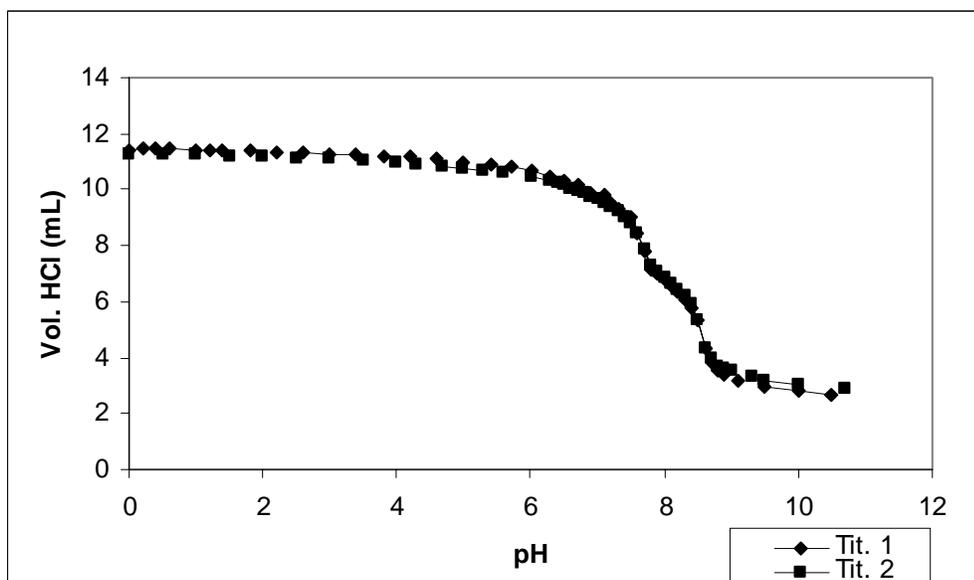


Figura 28. Sitios ácidos

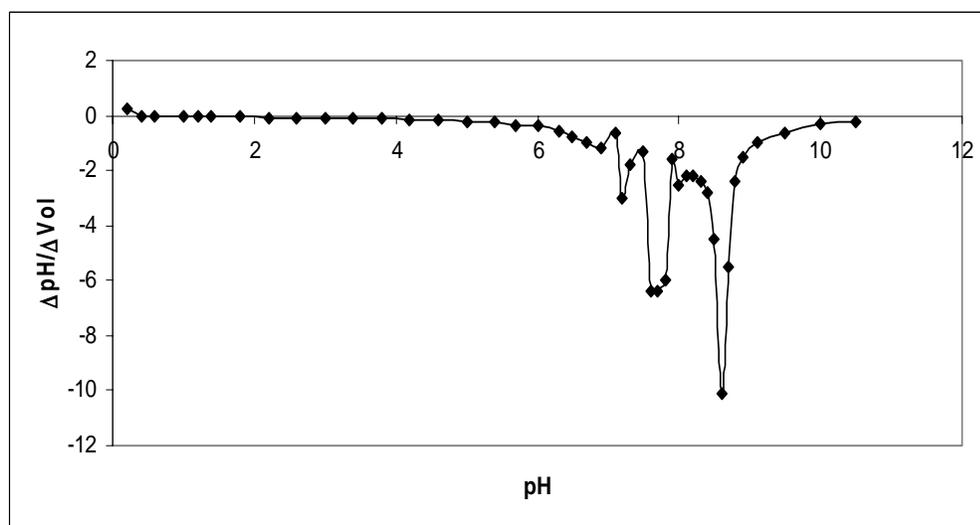


Figura 29. Primera derivada de sitios ácidos.

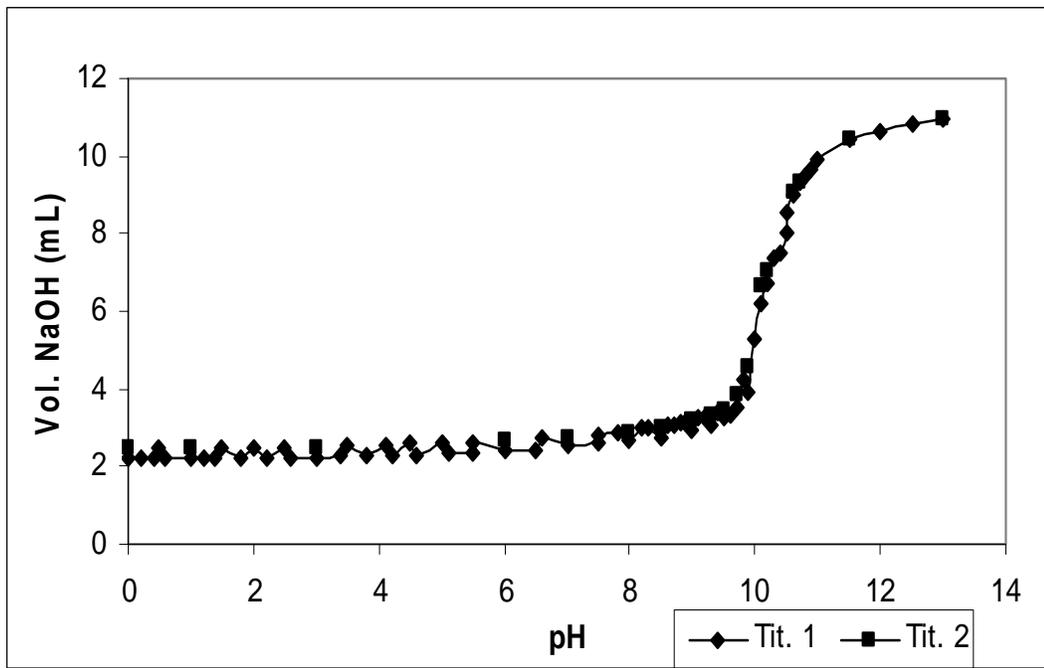


Figura 30. Sitios básicos.

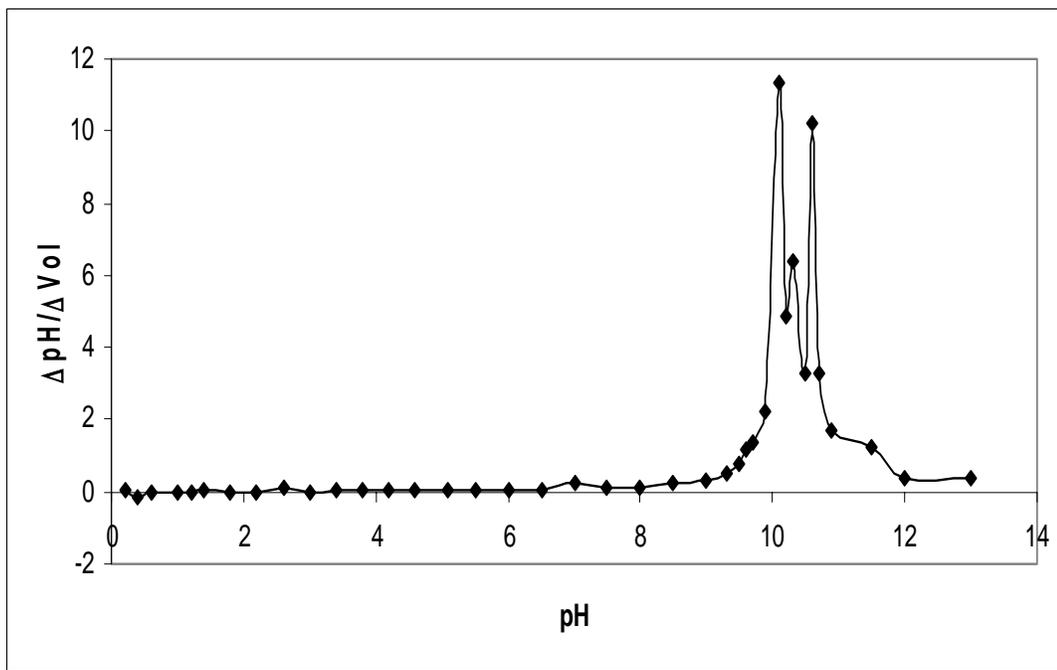


Figura 31. Primera derivada de sitios básicos.

APÉNDICE F

MEDICIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA

APÉNDICE F**MEDICIÓN DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA**

En cada medición de metales de experimentos se corrían curvas de calibración antes de la medición de los analitos. Los parámetros para evaluar la calidad de la curva eran el coeficiente de correlación y el coeficiente de variación de los factores de calibración (cociente de la absorbancia entre la concentración de la solución patrón). En todas las curvas de calibración realizadas los parámetros de coeficiente de variación del factor de calibración y el coeficiente de correlación estuvieron en los rangos de $< 20\%$ y $> 0,99$, respectivamente.

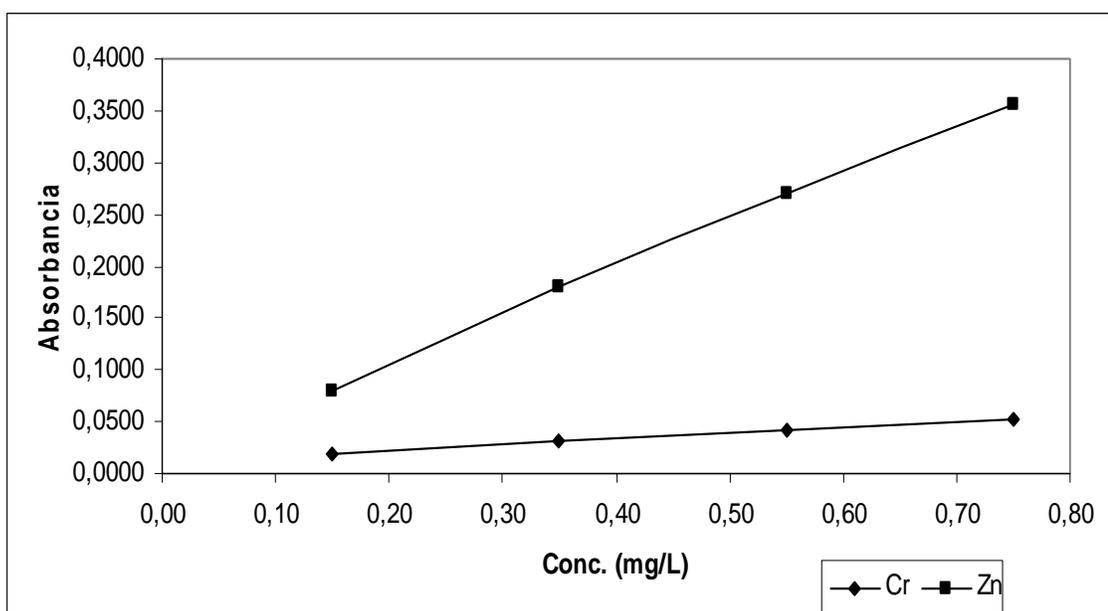


Figura 32. Curvas de calibración típicas de Cr y Zn.

APÉNDICE G

RESULTADOS DE PORCENTAJE DE REMOCIÓN VS. TIEMPO

APÉNDICE G**RESULTADOS DE PORCENTAJE DE REMOCIÓN VS. TIEMPO**

Cromo	
Tiempo (minutos)	Promedio
0	0
20	86,8%
60	87,1%
90	87,9%
185	89%
245	91,1%
300	92,8%

Zinc	
Tiempo (minutos)	% Remoción
0	0
4	30%
17	35%
26	37%
82	51%
165	73%
225	76%
285	78%

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Juan Roberto Elizondo Mireles

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: Adsorción en multietapas de metales pesados de efluentes acuosos por carbón activado.

Campo de estudios: Procesos Sustentables.

Biografía:

Datos personales: Nacido en Monterrey, N.L. el 25 de abril de 1975. Hijo de Roberto Elizondo Elizondo y María Artemisa Mireles Ávila.

Educación: Licenciado en Química Industrial, graduado en 1995 de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Experiencia profesional: Ingeniero de Producto en PYOSA Inorgánicos de enero de 2008 a la fecha actual. Gerente del Laboratorio de Microbiología de Alimentos en el Comité para el Fomento y Protección Pecuaria del Estado de Nuevo León de 2004 al 2008 y Químico investigador en Industrial Orgánica S.A de C.V. de 1999 a 2004.