



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

REMOCIÓN DE Pb (II) DE SOLUCIONES MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO: EXPERIMENTOS EN LOTES

EVERT JESÚS MENDOZA COLINA

CONVENIO DE COOPERACIÓN ACADÉMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA - UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Bogotá D.C. Colombia

enero 2012

REMOCIÓN DE Pb (II) DE SOLUCIONES MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO: EXPERIMENTOS EN LOTES

EVERT JESÚS MENDOZA COLINA

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias Químicas

Director

JESÚS SIGIFREDO VALENCIA RÍOS DrSc.

Catálisis heterogénea

CONVENIO DE COOPERACIÓN ACADÉMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA - UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Bogota D.C. Colombia

Enero 2012

AGRADECIMIENTO

El autor agradece la colaboración prestada para la realización de este proyecto a:

- Dios ante todo por brindarnos la maravillosa oportunidad de vivir día a día.
- A mi esposa e hijos por su comprensión y su apoyo incondicional.
- A los realizadores del convenio Universidad Nacional de Colombia-Universidad del Magdalena y a todo el cuerpo docente y directivo docentes, que sin su participación no hubiese sido posible este avance en la formación profesional.
- El Doctor Jesús S. Valencia Ríos docente de la Universidad Nacional de Colombia y director de este proyecto de grado, por su valiosa prestancia para aportar con sus conocimientos a este proyecto.
- El Doctor Luis E. Blanco docente de la Universidad Nacional de Colombia por sus valiosos consejos y acompañamiento en la conquista de este gran logro.
- El Doctor Augusto Rivera Umaña por sus apuntes y exigencias en los seminarios para conllevar a este sueño.
- La Ingeniera Grey C. Castellar docente de la Universidad del Atlántico y compañera de estudio por sus apuntes y consejos.
- El Químico Edgardo Angulo docente de la Universidad del Atlántico y compañero de estudio por su disponibilidad a aclarar y compartir sus conocimientos.
- La Ingeniera Edith Gordon docente de la Universidad del Magdalena, por su prestancia y su gran sentido de la amistad para conmigo.
- Al resto de compañeros y colegas ya que de una u otra forma también aportaron para conseguir este gran logro.

Evert Jesús Mendoza Colina

CONTENIDO

	Pag.
RESUMEN	7
1. INTRODUCCIÓN	8
2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA	11
3. MARCO TEÓRICO	13
3.1. Plomo	13
3.2. Carbón activado	16
3.3. Adsorción	20
3.3.1 Isoterma de adsorción	23
3.3.2 Interpretación cualitativa de las isotermas	25
3.3.3 Adsorción de las soluciones diluidas	29
3.4 Química de las soluciones	32
4. METODOLOGÍA	33
4.1 Caracterización del carbón activado	33
4.1.1 Área superficial	33
4.1.2 Análisis próximo	33
4.1.3 Análisis último	33
4.2 Capacidad de remoción	34
4.2.1 Preparación de carbón activado granular	34
4.2.2 Preparación de soluciones	34
4.2.3 Tiempo de contacto óptimo para la adsorción	34
4.2.4 Remoción de Pb^{2+} a diferentes concentraciones	34
5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	36
5.1 Caracterización del material adsorbente	36
5.2 Porcentaje y capacidad de remoción de Pb^{2+}	36
5.3 Isoterma de Freundlich	40
5.4 Isoterma de Langmuir	42
6. CONCLUSIONES	47
7. RECOMENDACIONES	48
8. BIBLIOGRAFÍA	49

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Clasificación según la IUPAC de las formas de las isotermas de adsorción.	27
Figura 2. Representación de la clasificación de sistemas de isotermas del modelo de Langmuir.	29
Figura 3. Isotermas de adsorción más comunes encontradas desde soluciones acuosas sobre materiales carbonosos.	31
Figura 4. Representación macroscópica de las características de la química superficial del carbono.	32
Figura 5. Valores de: a) porcentaje de Pb^{2+} removido con respecto a la concentración inicial, ($mg.dm^{-3}$) de solución, utilizando carbón marca Norit. b) porcentaje de plomo removido con respecto a la concentración inicial, ($mg.dm^{-3}$) de solución, utilizando carbón marca Merck.	37
Figura 6. a) Capacidad de remoción ($mg.g^{-1}$) del adsorbente con respecto a la concentración inicial ($mg.dm^{-3}$), utilizando carbón granular marca Norit. b) Capacidad de remoción ($mg.g^{-1}$) del adsorbente con respecto a la concentración inicial ($mg.dm^{-3}$), utilizando carbón granular marca Merck.	37
Figura 7. a) Capacidad de remoción del carbón activado granular, marca Norit a diferentes pH, con respecto a la concentración en el equilibrio. b) Capacidad de remoción del carbón activado granular, marca Merck a diferentes pH, con respecto a la concentración en el equilibrio.	38
Figura 8. Mecanismo de adsorción: (a) representa la primera etapa de intercambio iónico (desprotonación), mientras que (b) muestra el archivo adjunto (adsorción) de los cationes metálicos en los sitios desprotonada activa en la superficie de serrín. El símbolo M es un ion metálico de carga $2+$. tomado y adaptado de referencia.	39
Figura 9. Porcentaje de adsorción de diversas especies de plomo adsorbido en función del pH.	39
Figura 10. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Freundlich y los datos experimentales, a) y b) utilizando CAG marca Norit®.c) y d) utilizando CAG marca Merck® en la adsorción de Pb^{2+} .	41
Figura 11. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Langmuir y los datos experimentales, a) y b) utilizando CAG marca Norit®.c) y d) utilizando CAG marca Merck® en la adsorción de Pb^{2+} .	43
Figura 12. Comparación entre la ecuación del modelo de Langmuir y los datos experimentales, a) con CAG marca Norit. b) con CAG marca Merck.	46

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Valores de la caracterización de los carbones Merck® y Norit® utilizando los métodos estándar.	36
Tabla 2. Constantes de adsorción para la isoterma de Freundlich.	42
Tabla 3. Constantes de adsorción para la isoterma de Langmuir.	44
Tabla 4. Comparación de la capacidad de adsorción con otros adsorbentes para el Pb ²⁺ .	45
Tabla 5. Constante de la isoterma de adsorción para carbones Merck® y Norit® a pH=2,0 y pH=4,0.	46

RESUMEN

En este proyecto se estudió la capacidad de remoción Pb^{2+} en soluciones mediante carbón activado granular de dos marcas comerciales, una Merck y otra Norit, modificando algunas variables tales como: concentración de las soluciones de Pb^{2+} , dosis de carbón activado granular y potencial de hidrógeno (pH) de las soluciones.

A 2 g de cada adsorbente, uno marca Norit y otro marca Merck, se le adicionó 50 mL de la solución de Pb^{2+} de concentración 100 ppm, a un pH de 2, en un Erlenmeyer de 125 mL y fue llevado a un agitador horizontal a una frecuencia de 120 rpm, durante 6 h, luego se repitió el procedimiento cambiando únicamente los tiempos de contacto a 8, 12, 16, 20 y 24 h.

Las isothermas experimentales no fueron lineales de tal manera que se ajustaron a los modelos de isothermas conocidos de Langmuir y Freundlich, mostrando coeficientes de correlación de 0.997 y 0.920 para CAG Norit y pH de 2 y 4 respectivamente, y 0.976, 0.995 para CAG Merck y pH de 2 y 4 respectivamente.

ABSTRACT

This project will study the removal capacity of Pb^{2+} in aqueous solutions by two brands of granular activated carbon, Merck and other Norit, modifying some variables such as concentration of the solutions of Pb^{2+} , doses of granular activated carbon and hydrogen potential (pH) of solutions.

A 2 g of each adsorbent, a brand Norit and other marks Merck, was added 50 mL of the dissolution of Pb^{2+} concentration 100 ppm, a pH of 2, in an Erlenmeyer flask of 125 mL and was taken to a horizontal shaker at a frequency of 120 rpm for 6 h after the procedure was repeated changing only the contact time to 8, 12, 16, 20 and 24 h.

The experimental isotherms were not linear so that the models were fitted to Langmuir isotherm and Freundlich known, showing correlation coefficients of 0.997 and 0.920 for Norit GAC and pH of 2 and 4 respectively, and 0.976, and 0.995 for Merck CAG pH 2 and 4 respectively.

1. INTRODUCCIÓN

En los tratamientos de aguas residuales, se presta especial atención a la eliminación de los materiales inorgánicos peligrosos, tales como los metales pesados: mercurio, cromo, molibdeno, cobalto, níquel, cobre, cadmio, plomo, uranio, oro, arsénico, bario, hierro y vanadio. Considerando que las fuerzas de la adsorción de la fase gaseosa son bien conocidas, la adsorción de la solución de las especies inorgánicas no es tan bien entendida. Por lo tanto, es más pertinente para informarse sobre los sitios que son responsables de la adsorción de especies inorgánicas.

Sin embargo, la cuestión central para la adsorción de iones de un medio acuoso es la comprensión de los mecanismos por los cuales las especies iónicas se unen a una superficie de carbono. Este fenómeno es más complejo que el de adsorción relativamente simple de dióxido de carbono (CO_2) de la fase de gas o de yodo molecular (I_2) de la fase acuosa [1].

El plomo se utiliza en la preparación de muchos productos de uso común para los humanos, por ejemplo lo encontramos en cosméticos, medicamentos tópicos, pinturas y pigmentos entre otros. Ya en el siglo II a. C, los síntomas de la intoxicación por plomo fueron descritos por el médico griego, Nikander. A mediados de los años 1920, fueron reportados muchos estudios detallados acerca de los peligros de las dosis acumulativas de plomo. Sin embargo, las pruebas de efectos nocivos para la salud que no cumplen los criterios diagnósticos de enfermedad neurológica, se asocian con un menor funcionamiento intelectual que empezó a surgir en la población basada en estudios epidemiológicos en la década de 1970[2].

El plomo es uno de los metales más utilizados en la industria y su toxicidad es motivo de preocupación para la salud pública debido a su persistencia en el medio ambiente. El plomo es conocido por afectar negativamente a muchos órganos y sistemas en los seres

humanos, donde el sistema hematológico es uno de los importantes objetivos. El plomo es mostrado para inducir cambios en la composición de los glóbulos rojos (RBC) de membrana de proteínas y lípidos (Fukumoto et al., 1983), e inhibir la síntesis de hemoglobina (Waldron, 1966; Ratcliffe, 1981; Monteiro et al., 1989) [3].

Según la EPA, el nivel permisible de Pb (II) en el agua potable es 0,015 mg / L. Cuando la concentración supera el nivel permitido, puede causar efectos nocivos sobre la salud humana y la biota acuática. La constante exposición a Pb (II) hace que se presenten edemas, y dificultades de comportamiento y el aprendizaje en los niños, daños a órganos, como la el hígado, los riñones y el corazón y alteraciones del sistema inmunitario. Los efectos adversos del plomo se han observado en las concentraciones entre 0,01 y 5,0 mg / L. Por lo tanto, la concentración de Pb (II) en solución acuosa debe reducirse para alcanzar las estrictas normas expuestas por diversos gobiernos y organizaciones internacionales. La eliminación de Pb (II) en solución acuosa de iones es un desafío para los investigadores que participan activamente en el ámbito de la gestión de residuos peligrosos[5]. El envenenamiento por plomo en humanos causa graves daños a los riñones, sistema nervioso, sistema reproductor, el hígado y el cerebro. Severa exposición al plomo se ha asociado con la esterilidad, el aborto, mortinatos y muertes neonatales [6].

Existen varias alternativas para tratar el problema del plomo como un contaminante altamente nocivo, que van desde la prohibición de su uso hasta la remoción del mismo de efluentes acuosos. Diferentes tecnologías se han desarrollado para eliminar los metales de aguas: la precipitación, intercambio iónico, separación por membrana, y la adsorción. Entre ellos, el proceso de adsorción en general ofrece las mayores ventajas para la eliminación de los metales de las aguas, especialmente en muy baja concentración de metales. Diferentes adsorbentes pueden emplearse pero carbones activados son los más utilizados, ya sea como polvos o granos, debido a su versatilidad en sus propiedades físicas y químicas [7]. La capacidad de adsorción de carbón activo depende de varios factores, tales como superficie, tamaño de poro y la distribución de superficie grupos

funcionales en el adsorbente, polaridad, solubilidad, tamaño molecular de adsorbato, el pH de la solución y la presencia de otros iones en solución [8].

El carbón activado puede ser preparado a partir de un gran número de materiales. Estos materiales son generalmente altos en carbono e inestable, pero de bajo contenido en materias inorgánicas. Algunos de los precursores más comunes de carbones activados son el carbón, la cáscara de coco, el lignito y la madera [9].

El estudio de la capacidad de adsorción del carbón activado, frente a numerosos adsorbibles orgánicos e inorgánicos, presentes en medio acuoso, tienen un especial interés tanto científico como tecnológico. En primer lugar, el carbón activado es un sólido poroso versátil, relativamente estable, con alta área superficial y con una estructura de microporos que no constituyen marcadas barreras de difusión aún bajo conformaciones granulares compactas; en segundo término, el carbón activado es un material renovable en la medida en que se obtiene a partir de materias primas vegetales (residuos agrícolas, madera, algas, semillas, corteza), hulla, lignitos, turba y residuos poliméricos (caucho, plásticos, textiles); finalmente, las estructuras tipo grafenos del carbón activado poseen grupos funcionales que en virtud del método de activación o del tratamiento químico (oxidativo o reductivo) confieren al adsorbente características fisicoquímicas de superficies excepcionales, que luego afectan los mecanismos de adsorción. La influencia de la química superficial de los carbones activados en las propiedades de adsorción es objeto de investigación debido a que los grupos presentes en la superficie le confieren selectividad [10].

Este trabajo tiene como propósito contribuir al conocimiento del proceso de remoción de ion Pb (II) de soluciones acuosas, previamente preparadas, sobre dos tipos carbón activado granular (CAG) comerciales (Norit y Merck), examinando como se afecta la capacidad de remoción al ir variando algunas condiciones tales como: concentración del

adsorbible, pH del medio y cantidad de adsorbato, a la temperatura ambiente de adsorción.

2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA

Los métodos de remoción de metales pesados de soluciones acuosas han sido motivo de muchos estudios, ya que el mundo industrializado en su empeño de querer suplir las necesidades que el hombre moderno requiere, ha ido contaminando el medio que lo circunda y con ello las aguas de ríos, mares y todo tipo de cuenca. A la fecha son muchos los autores que han reportado información valiosa para que de alguna manera se trate de corregir este mal que ha ido causando el hombre civilizado a la humanidad. Por ejemplo, Soleimani et al. [28] En este estudio, se trabajó con cáscaras duras de las semillas de albaricoque este fue seleccionado de los residuos sólidos agrícolas para preparar adsorbente rentable y de bajo costo para la separación del oro de las aguas residuales de sobrerregulación. Diferentes parámetros de adsorción como la dosis de adsorbente, tamaño de las partículas de carbón activado, pH y velocidad de agitación de la mezcla en la adsorción de oro fueron estudiados. Los resultados mostraron que en las condiciones óptimas de funcionamiento, más del 98% del oro fue adsorbido en el carbón activado después de sólo 3 h. Los datos de equilibrio de adsorción se describe así por las isothermas de Freundlich y Langmuir. La recuperación cuantitativa de iones de oro es posible con este método. Como las cáscaras duras de las semillas de albaricoque son descartadas como residuos de industrias agrícolas y alimentarias, el carbón activado preparado se espera que sea un producto económico para la recuperación de iones de oro de las aguas residuales.

El carbón activado granular también se utiliza para extraer aromas de jugos de frutas como es el caso del trabajo de Diban et al. [31] Donde remueven ésteres metílicos y etílicos a partir del ácido 2,4-decadienoico, que es considerado el principal compuesto responsable del sabor característico de las peras. En ese trabajo, la adsorción sobre carbón activado granular (GAC) fue el método elegido para la extracción de etil-2 ,4-

decadienoato de una fase acuosa, examinando la posibilidad de la recuperación de este componente valioso que proporciona aroma al jugo de frutas acuosas. Los datos de equilibrio se ajustaron a la isoterma de Freundlich. Para el análisis de los datos cinéticos, se propuso un modelo matemático para la contabilidad de difusión en los poros efectivos. El carbón activado granular es utilizado para remover colorantes como lo indica el trabajo de Demirbas et al. [32] En donde prepararon carbón activado a partir de hueso de albaricoque y activaron con H_2SO_4 . Su capacidad para eliminar un tinte básico, a partir de soluciones acuosas fueron reportados. El adsorbente se caracterizó por FTIR, BET y SEM, respectivamente. Los efectos de varios parámetros experimentales, tales como la concentración inicial de tinte, el pH, la dosis de adsorbente y la temperatura fueron investigadas en una técnica de adsorción por lotes. Las condiciones óptimas para la extracción del colorante básico fueron un pH de 10, una dosis de adsorbente de 6 g/l y un tiempo de equilibrio de 35 min, respectivamente.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 PLOMO

El plomo es un metal abundante y bien distribuido a nivel mundial, es un peligroso químico presente en el medio ambiente (Mahaffey, 1990a). El plomo se ha utilizado desde tiempos antiguos, y algunos de sus efectos tóxicos han sido reconocidos por varios siglos. *Rammazzini* hace referencia al envenenamiento por plomo en su trabajo de 1713 (Landrigan, 1990.), Y el plomo se cree que contribuyó a la disminución del imperio romano (Gilfillan, 1965.). El plomo es maravillosamente útil y, en algunos casos indispensables, las propiedades del plomo han hecho difícil, si no imposible la necesidad de abandonarlo. Así pues, los seres humanos han disfrutado de sus ventajas y sus nocivas propiedades, a veces producen efectos devastadores, prácticamente desde los albores de la civilización [11].

El plomo, durante mucho tiempo se ha dado diferentes usos, por ejemplo el plomo en la soldadura de tuberías de agua y pintura para casas sigue dando lugar a una considerable exposición humana. Además, el plomo se produce en una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos con una multitud de otros usos. Acetato de plomo, por ejemplo, se utiliza para teñir algodón y la impresión, en barnices, pigmentos de cromo, la fabricación de plaguicidas, las pinturas anti-incrustantes, reactivos para análisis, tintes para el cabello, y como astringente y repelente al agua. El nitrato de plomo se utiliza como fósforos y explosivos, como mordiente en el teñido, impresión textil, proceso de grabado, oxidante, fotográficos sensibilizador, reactivo químico, raticida, para la recuperación de metales preciosos de soluciones de cianuro, y como producto químico intermedio. El óxido de plomo (rojo) se utiliza en emplastos y ungüentos, en la fabricación de vidrio incoloro, en el almacenamiento de pilas, la pintura de protección de hierro o de acero, barnices, para colorear el caucho, pigmento en las tintas de impresión, y pinturas. Los EE.UU. *Consumer Product Safety Commission*, ha prohibido pinturas a base de plomo en uso residencial en 1978 (Wade et al.), 1993. [11].

A pesar de la creciente evidencia de efectos adversos para la salud relacionados con el plomo, que todavía se utiliza ampliamente en productos de consumo y liberados en el aire a través de la combustión de carbón y el petróleo, la incineración de residuos, y las emisiones fugitivas en la minería y la fundición. Muchos países han tomado medidas para controlar el uso de plomo. Por ejemplo, el plomo en la pintura del hogar fue prohibido en Australia en 1920 y por convención internacional en 1925. La eliminación del plomo en la gasolina comenzó a mediados de los años 1970 en los Estados Unidos, y muchos otros países también han prohibido la gasolina con plomo. Sin embargo, se debe hacer más para proteger a las personas en todas las naciones. En todo el mundo ya que un gran número de personas están expuestas, en particular los de los países en desarrollo[2].

Aunque muchos de los efectos tóxicos del plomo eran conocidos en el momento, se convirtió el plomo utilizado como un aditivo de la gasolina en la década de 1920 (Rosner y Markowitz, 1985.); Una victoria para la industria y los intereses de las empresas sobre la salud ambiental. Esto trajo como consecuencia una grave contaminación atmosférica con plomo. Pero la guerra no había terminado. La ciencia y la medicina persistieron y, en los últimos 30 años, incluso con los peligros de plomo muy bajos niveles de exposición han llegado a ser ampliamente aceptado. Reglamentos que rigen los usos y liberación en el medio ambiente se han creado en muchos países (aunque no todos.) Alrededor del mundo. El plomo es uno de los 10 contaminantes prioritarios de la EPA en EE.UU. (EPA, 1986a, b) [11].

Las principales fuentes de contaminación por plomo encontramos proceso Industriales, tales como la fabricación de baterías de ácido, el acabado de metal cromado, municiones, la fabricación del tetraetilo de plomo, las industrias de cerámica y el vidrio y el tratamiento de los servicios de limpieza ambiental y la eliminación de plomo de aguas contaminadas [6].

Con respecto a los compuestos orgánicos de plomo se incluyen el tetrametilo y tetraetilo de plomo, así como en menor estado los metilados y etilados. Se han utilizado

compuestos orgánicos de plomo en gran medida como un aditivo de la gasolina, pero este uso se ha reducido drásticamente en los EE.UU. durante un período de tiempo a partir de finales del decenio de 1970 (Wade et al.), 1993. Plomo, arseniato de plomo, cromato de plomo, dióxido de plomo, el fluoborato de plomo, sulfuro de plomo y sulfato de plomo se encuentran en la EPA en la lista de sustancias peligrosas sustancias químicas tóxicas reguladas (EPA, 1996) [11].

El plomo es un potente neurotóxico generalizado, los efectos tóxicos del plomo son los mismos independientemente de la ruta de entrada en el cuerpo, que son principalmente la ingestión y la inhalación. Una vez absorbido, el plomo se une a los eritrocitos y viaja en la sangre a los tejidos blandos, tales como el hígado, los riñones, pulmones, cerebro, bazo, músculos y el corazón. Después de varias semanas, la mayor parte de la iniciativa se mueve en los huesos y los dientes. En adultos alrededor del 94% de la cantidad total de plomo en el cuerpo se encuentra en los huesos y los dientes. Alrededor del 73% del plomo en los organismos de los niños se almacena en los huesos. El plomo puede quedarse en los huesos durante décadas[2].

El plomo, el día de hoy, sigue siendo una actividad económicamente importante. Los EE.UU. consumieron alrededor de 1'400.000 toneladas métricas de plomo en 1994 y la misma en 1995. Los mayores montos fueron utilizados en las baterías de almacenamiento (1'220.000 toneladas) y municiones (62.000 toneladas métricas). Otros usos fueron teniendo en los metales, que cubre el cable, piezas de fundición, tuberías, láminas de plomo, soldaduras y aditivos de gasolina. Cerca de 250.000 toneladas se importaron de otros países, principalmente como minerales, o como base de lingotes y barras de cerdas; 380.000 toneladas se obtuvieron a partir de minerales (encuestas, industrias minerales, 1996.) [11].

Por otro lado, la presencia de plomo en agua potable es uno de los resultados de contaminación de la fuente de agua o corrosión en el sistema de distribución de tuberías

de plomo que se utiliza. Una vez absorbido, el plomo pasa al torrente sanguíneo, donde más del 95% se une a los hematíes, provocando aumento de la fragilidad y la reducción de vida útil de las células. Aguda o clásico de envenenamiento por plomo en humanos adultos se manifiesta por la anemia (causada por el antagonismo del metabolismo del hierro en el nivel de absorción), la muñeca, pie gota y daño renal[14].

Ahora con respecto al adsorbente, la carbonización se ha convertido en una buena técnica para aumentar la capacidad de adsorción de algunos materiales, y para la remoción de metales pesados del agua y aguas residuales. Recientemente, la atención se ha dedicado a desarrollar carbones activados a partir de materiales disponibles localmente para el tratamiento de residuos con plomo[5].

3.2 CARBÓN ACTIVADO

En la tabla periódica, el elemento carbono ocupa una posición única, número atómico de seis con cuatro electrones exteriores capaces de presentar multiuniones, como en el de diamantes. Es de bajo peso atómico (12,011 uma). Es un elemento que se descubrió desde la prehistoria y es ubicuo que se encuentra en los meteoritos y en abundancia en las estrellas, cometas y las atmósferas de la mayoría de los planetas. Es decir, es un elemento, de gran estabilidad. La atmósfera del planeta Marte contiene 96,2% del volumen de dióxido de carbono. Se trata de un elemento de gran versatilidad, que se combina con hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y otros elementos para formar al menos 10 millones de compuestos orgánicos [1].

El éxito y el continuo uso de carbones activados son una consecuencia directa de la originalidad y la versatilidad de los carbones activados. Para decirlo de otro modo, no existe ningún otro material que sea tan poderosamente adsorbente y que al mismo tiempo, pueden mostrar detalles muy específicos de aplicación a través de variaciones en la estructura, estas variaciones son relativamente fácil de conseguir [1].

Alrededor de 1880, se dispone de formas de carbono negro de humo que se incluye como el único material escrito y obtenido a partir del humo de las llamas. Carbones porosos comúnmente obtenidos por carbonización de la madera, conocida como carboncillos, se había usado como un medicamento (por ejemplo, problemas de estómago), como un desodorante (jabón y las duchas eran inexistentes) y en la pólvora (balística) y en pirotecnia. La Segunda Guerra Mundial, cuando la guerra del gas hizo su aparición, exigió un amplio uso de los respiradores de carbón activado con un uso eficaz de lo que era, una cuestión de vida o muerte [1]. Con respecto a la amplia visión de la familia de carbones, varios exámenes disponen de información relevante de apoyo:

Mattson y Mark (1971) Discuten en términos de superficie de carbones activados y de la química de adsorción de las soluciones.

Donnet y Voet (1976) Describen la física y la química del carbono negro.

Cheremisinoff y Euerbusch (1980) Tienen un manual sobre la adsorción de carbono.

McGuire y Suffet (1980a, b), Publicó dos volúmenes sobre el uso de carbones activados para adsorción de compuestos orgánicos a partir de la fase acuosa.

McGuire y Suffet (1983) Publicó una edición de un simposio sobre el tratamiento de las aguas por carbono activado granular.

Ruthven (1984) Describe los principios de la adsorción y procesos de adsorción principalmente con aplicaciones industriales.

Bansal et al. (1988) Discute acerca de carbón activo.

Jankowska (1991) Discute de carbón activo en forma de libro.

Baker (1992) Examinó el carbón activado para la Kirk-Othmer Enciclopedia de Tecnología Química, y tiene una patente de EE.UU. (1998).

Patrick (1995) Hace comentarios acerca de porosidades en carbones.

Bourrat (1997) Examina las estructuras de carbono en el carbón y de los artefactos.

Marsh et al. (1997, 2000) Han publicado textos sobre ciencia y tecnología de carbono.

Rouquerol et al. (1999) Describen los principios, metodología y aplicaciones de la adsorción de material pulverizado y sólidos porosos.

Burchell (1999) Resume la utilización de materiales de carbono, incluyendo los carbones porosos, para avanzadas tecnologías modernas.

Derbyshire et al. (2001) examinó en profundidad los roles adoptados para los materiales de carbono, incluyendo el uso de carbones activados, en la mejora de las condiciones ambientales del agua y la atmósfera, así como otras aplicaciones especiales.

Rodríguez-Reinoso (2002) Examinó las solicitudes y la producción de carbón activado.

Bandosz et al. (2003) Revisa, en profundidad e históricamente, modelos moleculares de carbón poroso que describe las formas conocidas de carbono.

Yang (2003) Proporciona una amplia fuente de conocimiento para todos los materiales comerciales y los nuevos materiales absorbentes.

Yasuda et al (2003), Proporcionan 34 capítulos en aleaciones de carbono, que describen los estudios de la estructura de carbono desde el punto de vista de la incorporación de heteroátomos en sus estructuras.

Los sólidos porosos poseen en su interior cavidades otúneles que reciben el nombre de poros. Éstos constituyenla parte más importante en la estructura de uncarbón activado, ya que determinan sus propiedadestexturales, las cuales se relacionan con la adsorividady determinan la superficie específica a lo largo del sistema poroso, facilitando la difusión y la adsorción. El carbón activado es un término generalque se aplica a toda una serie de productos derivadosde materiales carbonosos; es un material amorfo quepresenta un área superficial excepcionalmente alta, medida por adsorción de nitrógeno, y se caracterizapor tener una proporción de microporos (porosmenores que 2 nanómetros). Estas características leconfieren propiedades adsorbentes excepcionales quepueden ser aprovechadas en diferentes áreas [12].

Este material único y versátil, naturalmente, ha atraído la atención de una amplia gama de investigadores, ingenieros de agua, grupos ecologistas, ingenieros de diseño, para los químicos, físicos, matemáticos, diseñadores de modelos de computadora, etc. Es

necesario conocer las características específicas de un carbón activado que hacen que funcione tan bien [1].

Durante el proceso de obtención de carbones activados, es posible modificar tanto los procesos de carbonización y de activación, para modificar sus propiedades texturales y químicas. Además, este material es comúnmente utilizado para la retención de contaminantes gaseosos, en el tratamiento de aguas residuales y en la purificación de agua para el consumo humano. Una de las ventajas de este material es su uso para retirar sustancias altamente tóxicas que se encuentran a muy bajas concentraciones [12].

La eliminación de los iones de metales pesados tóxicos de aguas residuales ha recibido una mayor atención en los últimos diez años a nivel mundial conciencia del detrimento que sufre el medio ambiente debido a la presencia de metales pesados. Aplicaciones de las técnicas tradicionales de tratamiento necesitan enorme costo y continuo uso de productos químicos, que se convierten en impracticables y no convencionales y también causan más preocupación ambiental. Por otra parte, más allá de cierto límite por ejemplo los métodos convencionales como, precipitación química, la deposición de electrodos, la separación de membrana, la evaporación, disolventes de extracción, etc, son tecnológicamente inaplicable. Por lo tanto, el interés radica más en lo eficaz, económico y ecológico que las técnicas a desarrollar para el ajuste de los efluentes y tratamiento de aguas residuales [13].

En este sentido, intercambiadores de iones desempeñan un destacado papel para la eliminación, especiación de varios cationes, especies aniónicas en las aguas residuales y si el adsorbente se seleccionara de forma cuidadosa y la solución química se ajustase en consecuencia, puede proporcionar un medio eficaz de tratamiento de residuos, incluso en la amplia gama de pH de la solución. Curiosamente, el proceso de adsorción también puede ofertar para eliminar de forma eficaz, eficiente inorgánicos y orgánicos

complejos de metales que no se elimina por los métodos convencionales de tratamiento [13].

3.3 ADSORCIÓN

En los estudios de adsorción, las isotermas experimentales de nitrógeno, dióxido de carbono y vapor de agua proporcionan importantes datos analíticos para describir cuantitativamente las siguientes:

- a. En general las extensiones de adsorción (capacidad de adsorción).
- b. La distribución del tamaño de poro (PSD) de la porosidad de los carbones.
- c. La presencia de la porosidad de dimensiones $< 0.7\text{nm}$ de diámetro.
- d. La presencia de sitios de alto potencial de adsorción, eficaz a bajas presiones relativas de la adsorción.
- e. La polaridad de la superficie del carbón adsorbente (por ejemplo, presencia de complejos de oxígeno de superficie).

La adsorción de gases y vapores es un proceso físico, que no implica la formación de enlaces químicos. Adsorbatos difieren en cuanto a su tamaño molecular y la polaridad de las superficies de los adsorbentes de ser energéticamente heterogénea. Así, la selección de los sitios de adsorción se produce durante un proceso de adsorción de todo. La ocupación progresiva de los sitios de adsorción no es un proceso al azar, sino una selección del mejor sitio disponible siguiente, desde un punto de vista energético.

Estudios teóricos de los fenómenos de adsorción son abrumadores en su extensión. Su relevancia o aplicabilidad "realidad o práctica" en sistemas de adsorción pueden ser objeto de debate. Los usuarios industriales están relacionados principalmente con la optimización de adsorción (eliminación o captura) de adsorbatos específicos, generalmente impurezas, a bajas presiones parciales, en gases y líquidos, relacionados con el control de los suministros de agua y el medio ambiente. Adsorciones, a bajas presiones relativas o concentraciones, no han recibido mucho en el camino de la atención de los investigadores, a pesar de que aquí es donde está la acción [1].

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. En química, la adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido. Considérese una superficie limpia expuesta a una atmósfera gaseosa; en el interior del material, todos los enlaces químicos (ya sean iónicos, covalentes o metálicos) de los átomos constituyentes están satisfechos. En cambio, por definición, la superficie representa una discontinuidad de esos enlaces. Para esos enlaces incompletos, es energéticamente favorable el reaccionar con lo que se encuentre disponible y por ello se produce de forma espontánea. La naturaleza exacta del enlace depende de las particularidades de los especímenes implicados, pero el material adsorbido es generalmente clasificado como fisisorbido o quimisorbido. La cantidad de material que se acumula depende del equilibrio dinámico que se alcanza entre la tasa a la cual el material se adsorbe a la superficie y la tasa a la cual se evapora; a su vez, éstas normalmente dependen de forma importante de la temperatura. Cuanto mayor sea la tasa de adsorción y menor la de desorción, mayor será la fracción de la superficie disponible que será cubierta por material adsorbido en el equilibrio [12].

En los sistemas de adsorción experimental, el gas o vapor de una fase de gas, o el soluto en una solución, se llama adsorbato (cuando no está en el estado adsorbido) cuando comienzan como una fase adsorbida dentro de un sólido, y el sólido se conoce como el adsorbente. (Nota: El término de absorción se refiere a un proceso como la absorción de la luz o de radiación de rayos X internamente por todo el material, donde las superficies no pueden existir) [1].

El carbón activado es predominantemente usado para los propósitos de la adsorción, una tarea para la que está bien diseñado. En esencia, la adsorción se limita a trabajar en una de las dos fases, desde el gas y en fase de vapor (aire por lo general) o de la fase de

líquida(normalmente agua). Afortunadamente, sólo hay un gas o en fase de vapor, pero para los líquidos, dos fases distintas, deben tenerse en cuenta, a saber, la adsorción de los sistemas acuosos y la adsorción de los sistemas no acuosos.

Los procesos de adsorción en solución, son relativamente simple de hacer en el experimento, ya que no presentan cambios de volumen cuando se trata de técnicas modernas de análisis, y pueden ser fácilmente adaptadas para medir los cambios de concentración en soluciones tan complejos como se desee.Sin embargo, no se debemos engañarnospor esta aparente simplicidad. Adsorciones competitivas puede ocurrir entre el disolvente y el soluto. La adsorción de la solución puede ser más complicada debido a que el soluto puede cambiar químicamente, o su concentración puede cambiar en la solución. Así, la concentración de una molécula de ácido es una función del pH de la solución y hay que señalar que tanto la molécula no disociada y un ion asociados pueden ser adsorbidos [1].

Existen diferentes métodos para determinar las propiedadesadsorbentes de los carbones activados. Entre ellosse encuentran la determinación del área superficial, de la porosidad y los ensayos de adsorción, como elíndice de azul de metileno, la adsorción de yodo yla adsorción de fenol, entre otras. El índice de azulde metileno es un ensayo de decoloraciónque indica la capacidad de un sólido poroso de adsorberuna molécula que, por su tamaño, no puedeacceder a todos los microporos. Su tamaño moleculares aproximadamente de 0.84 nm. El valor de azulde metileno se define como el número de mililitrosde una solución estándar de azul de metileno quees decolorada por 0.1 g de carbón activado. Las isothermas de adsorción de azul de metileno o ion $3,7$ - bis(dimetilamino) fenoltiazin - 5- ionio es una técnicautilizada para deducir el área superficial a partirde la adsorción en equilibrio de un gas bajo condiciones isotérmicas, aplicando generalmente el modelo deLangmuir o BET. La determinación de la porosidaddel carbón activado requiere el uso combinado de variastécnicas. Para los macroporos y la parte de mástamaño de los mesoporos se recomienda la porosimetríade mercurio. Dicha técnica se basa en la penetraciónde mercurio en los poros mediante

presión. Para determinar el volumen y la distribución de los mesoporos y de los microporos, la técnica más utilizada es la adsorción de gases, normalmente N_2 a 77K [12].

Hay tres escuelas de pensamiento que examinan los mecanismos por los cuales los iones metálicos (o de otros iones) se extraen de una solución acuosa. La primera dice que hay un proceso de interacciones electrostáticas adsorbato- adsorbente y depende totalmente de la existencia de la funcionalidad de la superficie de carbono, oxígeno que son superficies especialmente complejas, es decir, se trata de un proceso de intercambio iónico. La segunda escuela de pensamiento sugiere que los potenciales de adsorción mejorada, como en el más estrecho de microporosidad, puede ser lo suficientemente fuerte como para "absorber" y retener los iones. El tercer mecanismo se basa en los ácidos duros y blandos y bases (HSAB) el concepto como se sugiere en *Alfarra et al. (2004)* y es una respuesta a la naturaleza anfotérica de la superficie de carbono [1].

3.3.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

En los estudios de adsorción física, la información experimental de importancia es la isoterma de adsorción, que es un gráfico de las cantidades de equilibrio adsorbida (n^a en $mmol\ g^{-1}$) contra la presión relativa (p/p^0) del adsorbato. En los últimos tiempos, a raíz del desarrollo de equipos de adsorción automática y el análisis informático de los datos de adsorción, existe una tendencia a subestimar el valor y la importancia de la isoterma de adsorción. La evaluación y el papel de lo que se denomina "área de superficie interna" se supone que son dominantes. El problema con el uso de equipo computarizado es que están programados para volver a unir los datos de adsorción en las coordenadas de las isotermas de Brunauer-Emmett-Teller (BET) o Dubinin-Radushkevich (DR), las ecuaciones de adsorción y para proporcionar la mejor línea recta a través de los datos, y así obtener un valor para un área de superficie. La isoterma de adsorción a menudo no se imprime. La necesidad de hacer la isoterma, como tal, proporciona información importante simplemente de una inspección visual. No se tiene en cuenta por el equipo que no todos los datos de adsorción son los adecuados. Como resultado, los valores

basados en ordenador de la superficie que se obtengan pueden ser alejados de los obtenidos por los cálculos manuales que utilizan los puntos adecuados y un manual de conocimiento de los procesos de adsorción. Un problema con la interpretación de una isoterma de adsorción es que, generalmente, es una curva continua suave. No hay una ruptura clara en la curva para indicar un punto que podría estar relacionado directamente y con precisión a una medida de superficie. Por lo tanto, la necesidad de utilizar las ecuaciones de adsorción que contienen un parámetro para la cobertura de la superficie (n^a en mmol g^{-1} de adsorbato) se llama área superficial. Una dificultad con este parámetro de la superficie es que puede ser menos informativa que una inspección cualitativa de la isoterma. Por ejemplo, dos carbones activados, de la misma superficie, por ejemplo $1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ pueden tener propiedades de absorción muy diferentes. Una primera, inspección visual de las isotermas de inmediato identifican las diferencias entre los carbones activados[1].

La porosidad en el carbón activado ofrece muchos desafíos para el investigador, siempre en curso, como se ve por la publicación continua de los "documentos de adsorción" en varias revistas. Tales desafíos incluyen la forma y dimensiones de los poros, los arreglos de embalaje de las moléculas de adsorbato en la porosidad, la energética de adsorción, asociación, etc. Existe el desafío de producir un carbón activado que cumpla satisfactoriamente los requisitos de una aplicación industrial. El carbón activado debe tener éxito con su tarea requerida. Las aplicaciones industriales de carbón activado exigen la retirada (separación) de los contaminantes por lo general a niveles muy bajos de concentración. En estas condiciones, los sitios de adsorción implicados se medirá por adsorción de nitrógeno a los valores de la presión relativa o relativa concentración de (p / p^0 o C / C_s) $\ll 0.01$. Estos son los sitios de los potenciales más altos de adsorción y es aquí donde carbones activados, aparentemente idénticos, puede llegar a presentar algunas diferencias significativas relevantes para una aplicación específica[1].

La isoterma de adsorción proporciona resultados de la adsorción física controlada de un gas o vapor de o soluto de una solución en un carbón activado. Este proceso de adsorción física es la forma en que el adsorbato (gas, vapor o soluto) entra en la porosidad. La estrecha proximidad de los átomos de carbono entre sí, constituyen la frontera o de la superficie de la porosidad, los resultados de estas moléculas de gas adsorbato deben ser "retenido" dentro de la porosidad. La "retención" es el resultado de una mayor fuerza de van-der-Waals (fuerzas de dispersión) de la porosidad. Este proceso de adsorción física es sumamente dinámico. En cuanto al componente energético, un estado adsorbido es más estable que el estado gaseoso de la adsorción a 273 K y 0,1 MPa de presión.

Los modelos de la Figura 1 ilustran la cuestión de cómo las estructuras de este tipo puede tener un área de superficie. No puede existir una superficie en el sentido estricto del concepto, como una superficie de un espejo, porque la adsorción se produce en una superficie atómica. La superficie de un sólido poroso es (nada más y nada menos) una forma conveniente para indicar la capacidad de adsorción. El concepto, en el mejor de los casos, es una herramienta en bruto, ya que incluye adsorciones en todos los poros, mientras que el carbón activado debe tener todas estas porosidades de caracterización en términos de volúmenes de sus diferentes tamaños, ya sean estrechas y una mayor microporosidad, <2.0 nm etc, de la dimensión de la entrada. Sin embargo, el término, es ampliamente utilizado en la literatura, y se espera que los futuros investigadores sean conscientes de las limitaciones de su uso[1].

3.3.2 INTERPRETACIÓN CUALITATIVA DE LAS ISOTERMAS

Una inspección visual de las formas de isoterma proporciona información útil acerca de considerables extensiones de adsorción y de las redes porosas en el que el proceso de adsorción se ha producido.

Las isotermas se clasifican en seis formas y estos son como se muestra en la Figura 1. (Sing et al, 1985).

Tipo I: isothermas que llegan a un valor máximo de adsorción sin inflexiones y características de los carbones que contengan sólo microporosidad (muy pocos lo hacen). Los gradientes de la parte inicial de la isoterma, desde p/p^0 valores de cero a cerca de 0,05, son indicativos de las dimensiones de la microporosidad, lo más pronunciado de la pendiente son los microporos.

Tipo II: muestran una inflexión en la región de $p/p^0 > 0,1$, y en la presión relativa alta, el $p/p^0 > 0,9$, en las extensiones de la subida de adsorción muy rápidamente. Estas son características de las isothermas de adsorción en superficies abiertas con la formación de capas (con la asistencia de condensación, y no debe considerarse como el volumen de llenado) se producen en las etapas finales del proceso. Además, el tipo II describe isothermas de adsorción en situaciones mixtas de microporos y de las superficies abiertas.

Tipo III: son convexas, mirando hacia arriba, y son características de la adsorción en las zonas de bajo potencial de adsorción, como es el caso de la adsorción en las superficies de los sistemas de polímeros orgánicos.

Tipo IV: se asemejan a las isothermas de tipo II, pero, además, en lugar de adsorción en superficies abiertas a altas presiones relativas, la adsorción tiene lugar en mesoporosidad. Estas isothermas podrán exhibir las histéresis cuando el mecanismo de llenado por la condensación capilar en mesoporos difiera de la de mesoporos de vaciado. Es habitual que los carbones activados, que no muestran una meseta en la región de alta presión relativa.

Tipo V: son las de un bajo consumo de energía y superficie sólida homogénea por poseer mesoporosidad.

Tipo VI: son de las superficies con una estructura muy homogénea (por ejemplo, grafito pirolítico) usando, por ejemplo, el argón y metano, adsorbatos (pero no de nitrógeno).

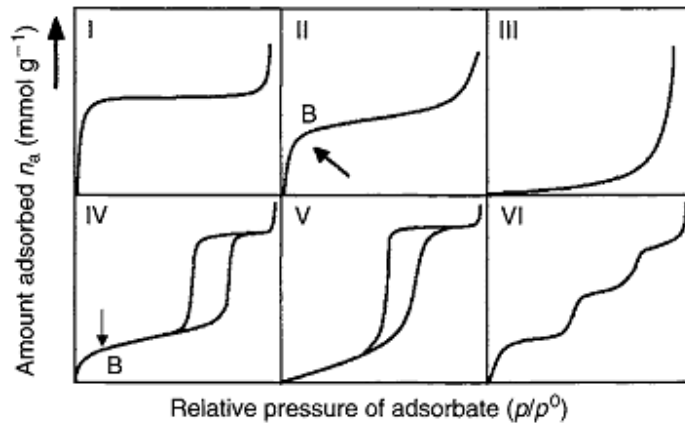


Figura 1. Clasificación según la IUPAC de las formas de las isothermas de adsorción. (Sing et al, 1985).

Las isothermas, de alguna manera u otra, tienen que ser interpretadas cuantitativamente para permitir que se hagan comparaciones entre los carbones. Es necesario conocer la porosidad que hay en el carbono, pues administra una indicación de cualidad de la porosidad, es decir, el PSD y la química de superficie (funcionalidad). Si es posible, los datos de la isoterma tienen que ser procesados para proporcionar un número único, si este número es significativo es lo que ha ocupado las mentes de los científicos de superficie durante décadas. Aunque es el área superficial, tomado sobre la base de la isoterma de nitrógeno, que es el número requerido único (tal vez no el mejor número) es la estructura de la porosidad la tomada como el control de importancia[1].

El carbono activado, en aplicación industrial, tiene la necesidad de adsorber a bajas presiones relativas (fase gaseosa) o concentraciones relativas (fase líquida), y, por lo que es la parte inicial de las isothermas, en los valores de $p/p^0 \ll 0,001$, que son de importancia para indicar la presencia de sitios de la energía de adsorción. La extensión de la adsorción y la pendiente de la sección inicial de la isoterma (una indicación de la remanencia) son fundamentales. Aunque la adsorción de nitrógeno se usa para caracterizar, de una forma, un carbono dado, es la respuesta de la adsorción de carbono a la "industria" (impurezas o contaminantes, no deseado o deseado) de la solicitud que es crucial. Esto es la

conveniencia por lo cual el método de adsorción de nitrógeno ha garantizado su extensa solicitud. De lo contrario, no hay nada tan fundamental sobre el uso de nitrógeno, como un adsorbato, que debe ser utilizado.

De las tres ecuaciones para interpretar las isotermas de adsorción, la de Langmuir se basa en modelos generales de adsorción y no deriva de los conceptos de porosidad. Se podría describir como la curva de las ecuaciones de ajuste. La ecuación de Langmuir, inicialmente, fue derivada a interpretar la isoterma de adsorción de los carbones no poroso. Aquí, el concepto de un área de superficie tiene una interpretación física. Más tarde, la ecuación se ha aplicado a la isoterma a partir de material microporoso y pareció funcionar, y los valores de cobertura de monocapa pudieran derivarse. Sin embargo, el significado de la cobertura en una sola capa microporosa de sólidos es una cuestión que no se ha resuelto hasta la fecha.

La ecuación de Langmuir se enfrenta n^a contra p/p^0 y proporciona un valor para n_m^a (cantidad de adsorbato que forma una monocapa). La constante "b" describe la energía promedio de adsorción. Los valores de n_m se convierten en una superficie (A_s en $m^2 g^{-1}$) siempre que la superficie efectivamente ocupada en la superficie de una molécula adsorbida (a_m en $m^2 molec^{-1}$) es conocida. El mejor ajuste se limita normalmente a valores de $p/p^0 < 0,15$ para el carbón microporoso. Se recomienda por Rouquerol et al (1999) que el mejor ajuste lineal debe incluir el apartado B de la isoterma, punto B es la posición de n_m^a [1].

Otros perfiles han sido clasificados (Dechow et al. 1989) con base a la pendiente inicial de la isoterma, como se muestra en la Figura 2. Los subgrupos son asignados de acuerdo a la forma de su comportamiento a altas concentraciones. La clase S se obtiene si:

- El solvente es fuertemente adsorbido.
- Existe una fuerte atracción intermolecular en el interior de la capa adsorbida.
- El adsorbato tiene un solo punto fuerte de adherencia.

La clase L contiene curvas del tipo Langmuir. En estas no existe una fuerte competencia por parte del solvente para ocupar sitios en la superficie adsorbente o el adsorbato contiene moléculas lineales o planares en su esfera de coordinación que conlleva a una mayor adsorción axial paralela a la superficie.

La clase H se da cuando hay una alta afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, lo cual se presenta en muchas soluciones diluidas. Esto puede ser el resultado de una quimiosorción o por la adsorción iones.

La clase C indica la separación del adsorbato de la solución hacia el adsorbente. Los casos para que se dé el subgrupo 3 se interpreta generalmente por un cambio de fase en la capa adsorbente o la formación de una segunda capa molecular después de completarse la primera.

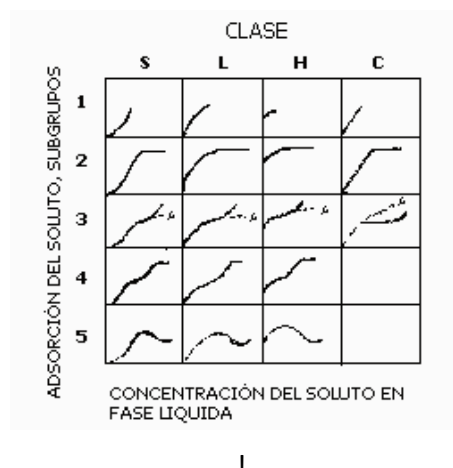


Figura 2. Representación de la clasificación de sistemas de isothermas del modelo de Langmuir. (Tomado de Separation and purification techniques in biotechnology, Dechow. 1989).

Existen muchos tipos de modelos de isothermas de adsorción, pero a continuación solo se describen las usadas en este trabajo.

3.3.3 ADSORCIÓN DE SOLUCIONES DILUIDAS

Los contaminantes de los suministros de agua están en concentraciones bajas y el conocimiento de su comportamiento hacia los adsorbentes es fundamental, de ahí la

importancia de la solución. Las principales diferencias entre la adsorción de la fase gaseosa y la fase líquida son los siguientes:

- (a) Una solución es típicamente un sistema de más de un componente. En los sistemas experimentales, hay al menos dos sustancias que pueden adsorber. Para una solución diluida, la adsorción de un tipo de molécula consiste en la sustitución de la otra. Así, las moléculas se adsorben no sólo porque se sienten atraídos a las superficies sólidas, sino también porque la solución puede rechazarlos. Un ejemplo típico es el de la unión de moléculas hidrófobas en adsorbentes hidrofóbicos a partir de soluciones acuosas que es impulsado principalmente por su antipatía hacia el agua y no por su atracción a la superficie.
- (b) Isotermas de la solución puede presentar no idealidad, no sólo debido a las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, sino también a la no idealidad de la solución.
- (c) Los procesos de condensación capilar de la solución parece ser menos común que la de la fase de gas, debido a las fuerzas de interacción fuerte de detección en los fluidos condensados.

Existen varios tipos de isotermas (de la adsorción de la solución), pero los que se encuentran principalmente en materiales de carbono son los cinco que se muestran en la Figura 3 (tenga en cuenta que esta clasificación de Moreno-Castilla (2004) presenta isotermas de formas de una manera que difiere de la de la Figura 3 (por adsorción en fase gaseosa)).

Las isotermas lineales no son comunes en la adsorción sobre carbón, pero se encuentran en la parte inicial de las isotermas en superficies homogéneas. El tipo Langmuir (L) con frecuencia se produce, incluso cuando las premisas de la teoría de Langmuir no se cumplen. Tipo F, típico de las superficies heterogéneas, es quizás la más común. Isotermas de alta afinidad se caracterizan por un aumento inicial muy fuerte, seguido de un pseudo-

meseta. Isothermasigmoideas se han obtenido con superficies homogéneas, como los negros de carbón grafitado. Estadísticamente, la adsorción de soluciones diluidas es simple porque el disolvente se puede interpretar como primitivo, es decir, como un continuo sin estructura. Por lo tanto, todas las ecuaciones derivadas de la adsorción de gases en monocapa siguen siendo válidas después de reemplazar a la presión ejercida por la concentración y la modificación de las dimensiones de algunos parámetros.

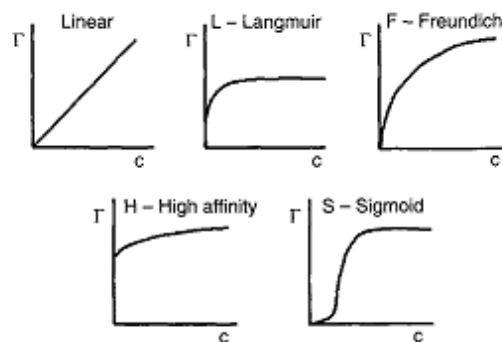


Figura 3. Isothermas de adsorción más comunes encontradas desde soluciones acuosas sobre materiales carbonosos.

La química de superficie de CA está dominada por su propia naturaleza anfotéricas. Esa es una capacidad para demostrar la funcionalidad de ácidos y bases (Figura 4). En gran medida, la química de la superficie depende esencialmente en el contenido de heteroátomos, principalmente en el contenido de oxígeno de su superficie compleja. Estos determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas de grafeno. Así, cuando un sólido como un material de carbono se sumerge en una solución acuosa, se desarrolla una carga superficial que proviene de la disociación de los grupos de superficie o de la adsorción de iones en la solución. Esta carga de la superficie depende del pH de la solución y las características de la superficie del carbón. Se produce una carga negativa de la disociación de los complejos de oxígeno de la superficie de carácter ácido como grupos carboxilos y fenólicos (tipo Bronsted). El origen de la carga superficial positiva es más incierto, ya que, en carbones sin funcionalidades de nitrógeno, que puede ser debido a la superficie de los complejos de oxígeno de carácter básico como pironas o chromenes, o la existencia de electrones, las regiones ricas dentro de las capas

de grafeno en calidad de Lewis centros de base, que aceptan protones de la solución acuosa[15].

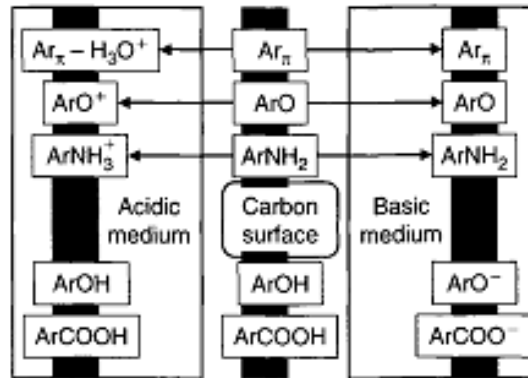


Figura 4. Representación macroscópica de las características de la química superficial del carbono. (Radovic et al., 2000, Moreno-Castilla, 2004).

3.3.4 QUÍMICA DE LAS SOLUCIONES: La importancia del pH y fuerza iónica

Factores que influyen significativamente en los procesos de adsorción son el pH de la solución y la fuerza iónica, el pH es un factor clave que controla los procesos de adsorción de electrolitos orgánicos débiles y polielectrolitos debido a que controla las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato. Por lo tanto, pH de la solución determina la carga de la superficie del carbón y la disociación o protonación del electrolito. En una solución de pH inferior a la pH_{PZC} o el pH_{IEP} , la carga superficial total o externa, respectivamente, son en promedio positivas, mientras que a un pH superior en la solución, son negativas. Además, el pH de la solución también controla la disociación o la ionización de los electrolitos a través de su pK_a . Así, por ejemplo, los electrolitos ácidos se disocian a $pH > pK_a$. Por lo tanto, el pH de la solución controla interacciones electrostáticas adsorción-adsorbente y adsorción-adsorción, que tienen efectos profundos en el proceso de adsorción.

4 METODOLOGÍA

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

El adsorbente fue caracterizado con el objetivo de evaluar varias propiedades físicas y químicas, para una mejor interpretación de los mecanismos que se involucran durante los procesos que puedan darse.

Para evaluar las características más importantes del carbón activado se siguió el siguiente procedimiento:

4.1.1. Área superficial

La medición del área superficial de BET del adsorbente fue obtenida usando el método de BET con gas nitrógeno a 77K usando un analizador micrométrico de área superficial (Modelo ASP-2010, USA).

4.1.2. Análisis próximo

El carbón fue analizado por varios parámetros tales como: contenido de humedad, material volátil, contenido de cenizas y carbón fijo.

4.1.3. Análisis último

El contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (por diferencia), fueron interpretados con un GmbH que es un sistema de análisis elemental "ELEMENTAR Analysesysteme, Germany".

4.2. CAPACIDAD DE REMOCIÓN

4.2.1. Preparación del carbón activado

Se tomó una cantidad suficiente (1.000g) de dos clases de carbón activado granular (CAG) comerciales una marca Norit® proporcionado por la empresa POSTOBON S.A. (Barranquilla) y otro marca Merck® proporcionado por la empresa MERCK. S.A., los cuales fueron lavados con suficiente agua desionizada y luego secado en incubadora a 80°C durante 12 horas.

4.2.2. Preparación de soluciones

Se preparó una solución "stock" a 1.000 mg·dm⁻³ de Pb²⁺, utilizando Pb(NO₃)₂ grado analítico, marca Merck, con agua desionizada y HNO₃, marca Merck 10 mL por cada litro de solución. Luego de este "stock" se hicieron diluciones para preparar las distintas soluciones a las concentraciones requeridas, es decir a 100; 200; 400; 600 y 800 mg·dm⁻³.

4.2.3. Tiempo de contacto óptimo para la adsorción

Se desarrolló un experimento para determinar el tiempo de contacto que debe permanecer el carbón activado con las soluciones de Pb²⁺ para alcanzar el equilibrio. Este procedimiento consistió en adicionar a 50 mL de solución de Pb²⁺ a una concentración de 100 mg·dm⁻³, una dosis de 2,0 g de carbón activado a un pH 2,0 y luego llevarlo a un agitador horizontal, durante diferentes periodos de tiempos (2, 4, 8, 12 y 16h).

4.2.4. Remoción de Pb²⁺ a diferentes concentraciones

A 2,0 g de adsorbente fue adicionado 50 mL de solución de Pb^{2+} de concentración deseada (100; 200; 400; 600 y 800 $mg \cdot dm^{-3}$), a un pH 2,0 en un Erlenmeyer de 125 mL y fue llevado a un agitador horizontal a 120 rpm por 12 horas a temperatura de laboratorio ($27 \pm 1^\circ C$). Al final de la agitación, la suspensión fue separada por filtración y analizado su contenido en Pb^{2+} utilizando un equipo de Absorción atómica marca THERMO CIENTIF ICE 3000, el método de referencia fue el ASTM 3500 Pb - 3111B. A partir de la concentración de Pb^{2+} medida antes y después de la adsorción (C_i y C_e , respectivamente) el peso seco del adsorbente (W) y el volumen de solución acuosa (V en litros), la cantidad de adsorción en el equilibrio del metal (q_e) fue calculada usando la siguiente ecuación:

$$q_{e(mg.g^{-1})} = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (1)$$

El porcentaje de remoción (%R) es definido como la proporción de diferencia entre la concentración del metal antes y después de la adsorción ($C_i - C_e$) sobre la concentración inicial de la solución de Pb^{2+} acuoso, esta puede calcularse usando la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

El estudio de la adsorción en lotes fue repetido por triplicado para cada adsorbente (CAGNorit® y CAGmarca Merck®).

Luego se repitió el mismo procedimiento pero ajustándole el pH a la solución a 4,0, utilizando soluciones de NaOH 0.1M y HNO₃ 0.1M, marca Merck.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización del material adsorbente

A continuación se presentan las principales características de los dos carbones de marcas comerciales, donde se muestran algunas diferencias entre ellos, que pueden servir para entender su comportamiento en los procesos de adsorción.

Parámetro	Merck®	Norit®
Área superficial (m^2g^{-1})(basado en BET)	467,83	586,97
Contenido de cenizas (base seca) (%)	27,18	12,25
Contenido de humedad (%)	15,50	13,80
Materia volátil (%)	12,44	10,02
Carbón fijo (%)	60,38	77,73
Análisis elemental (%)		
C	68,60	83,80
H	1,360	1,530
N	0,660	0,780
O (por diferencia)	2,000	0,980
S	0,200	0,660

Tabla 1. Valores de la caracterización de los carbones Merck® y Norit® utilizando el método estándar [16].

5.2. Porcentaje capacidad de remoción de plomo

En la Figura 5a, con adsorbente CAG marca Norit, se observa que el porcentaje de plomo removido (% de remoción de Pb^{2+}) con respecto a la concentración inicial (C_0) de solución. Se aprecia que el porcentaje de remoción es alto, alcanzando valores de un 95%, a bajas concentraciones, a un pH 2,0 mientras que a altas concentraciones el porcentaje va disminuyendo, hasta un 90,9%. También se observa que el porcentaje de remoción aumenta al aumentar el potencial de hidrógeno (pH) hasta 4,0 a las mismas concentraciones, este comportamiento deja ver que a pH mayor el porcentaje de remoción es más alto. En la Figura 5b, cambiando el adsorbente por CAG marca Merck, los porcentajes de remoción son menores, alcanzando un máximo de 80,8% y un mínimo de

75%. Este comportamiento tal vez sea debido a que este adsorbente presenta una menor área superficial, como se muestra en la Tabla 1.

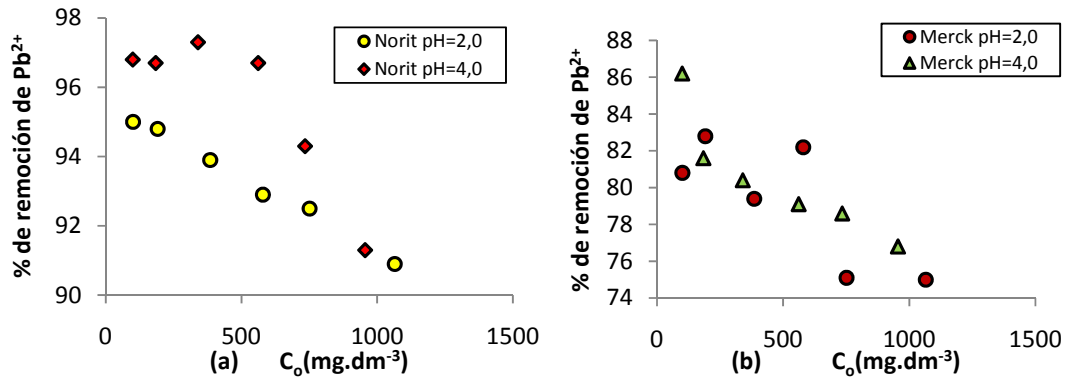


Figura 5. Valores de: a) porcentaje de Pb²⁺ removido con respecto a la concentración inicial, (mg.dm⁻³) de solución, utilizando carbón marca Norit. b) porcentaje de plomo removido con respecto a la concentración inicial, (mg.dm⁻³) de solución, utilizando carbón marca Merck.

En la Figura 6a, utilizando como adsorbente, CAG marca Norit, se observa que la capacidad de remoción (q_e) de Pb²⁺, con respecto a la concentración inicial (C₀), a bajas concentraciones es también es baja, mientras que altas concentraciones esta capacidad también ha aumentado. Este comportamiento puede ser debido a que, a bajas concentraciones la cantidad de mg de Pb²⁺ por área de carbón es menor que altas concentraciones. No se observa una fuerte influencia del pH en este proceso. En la Figura 6b utilizando como adsorbente, CAG marca Merck, también se presenta el mismo comportamiento.

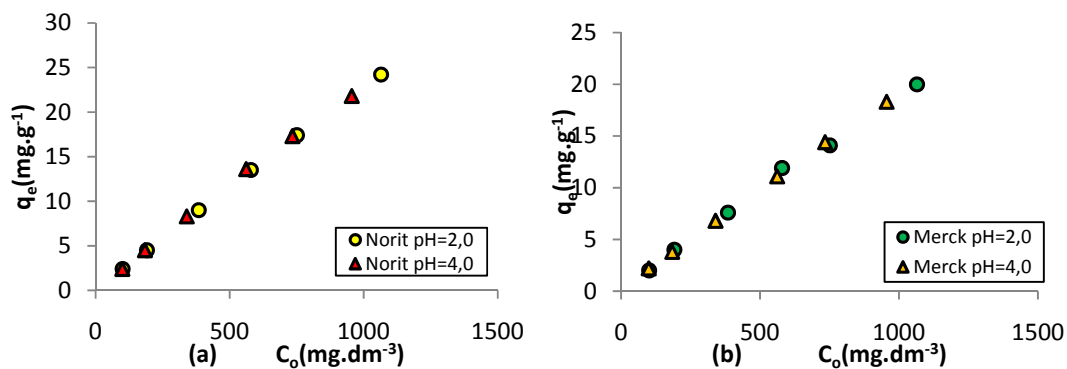


Figura 6. a) Capacidad de remoción (mg.g⁻¹) del adsorbente con respecto a la concentración inicial (mg.dm⁻³), utilizando carbón granular marca Norit. b) Capacidad de remoción (mg.g⁻¹) del adsorbente con respecto a la concentración inicial (mg.dm⁻³), utilizando carbón granular marca Merck.

Las isothermas de adsorción son normalmente desarrolladas para evaluar el ajuste de la capacidad de CAG para la adsorción de una molécula en particular.

En la Figura 7a muestra la representación de la capacidad de adsorción (q_e) frente a la concentración de Pb^{2+} en el equilibrio en fase líquida, (C_e). Se observa de alguna manera la tendencia de adsorber menos a bajas concentraciones inicialmente y a adsorber más a medida que aumenta la concentración, pero hasta ir alcanzando el equilibrio. Además se apreciable cómo influye la variación de pH en la adsorción, es decir se analiza que a pH de 4.0 la capacidad de adsorción, para este tipo de CAG es mayor que a pH de 2.0, quizás de pronto se deba a la competencia que se pueda presentar entre los iones hidronios (H_3O^+) del medio y los iones Pb^{2+} por los sitios activos[4].

En la Figura 7b muestra también la capacidad de remoción, pero con CAG marca Merck, y se observa una disminución en la capacidad de remoción, tal vez esto también se deba a la menor área superficial, como se dijo anteriormente.

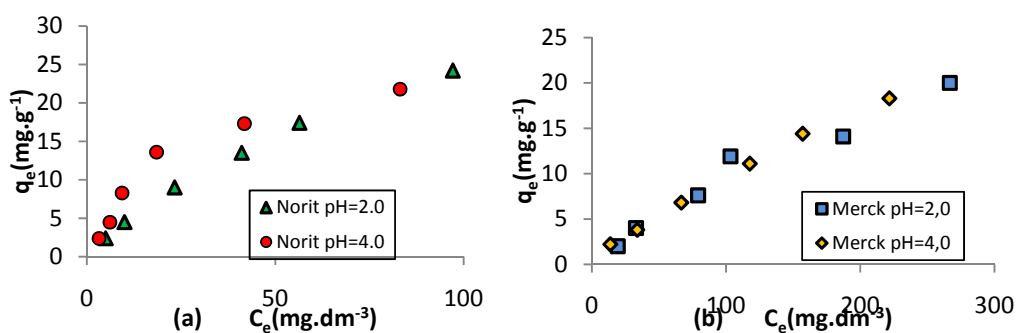


Figura 7.a) Capacidad de remoción del carbón activado granular, marca Norit a diferentes pH, con respecto a la concentración en el equilibrio. b) Capacidad de remoción del carbón activado granular, marca Merck a diferentes pH, con respecto a la concentración en el equilibrio.

A valores de pH bajos, la concentración de iones hidronios, H_3O^+ es más alto con respecto a la de los iones metálicos, por lo tanto, los hidronios ocupan primero los sitios activos, dejando iones metálicos libres en solución. Cuando se incrementa el pH, la concentración de iones H_3O^+ se reduce, y los sitios activos en la superficie del adsorbente sobre todo se

convierten en formas disociadas y pueden intercambiar iones H_3O^+ con iones metálicos en solución[4], el esquema propuesto, se muestra a continuación.

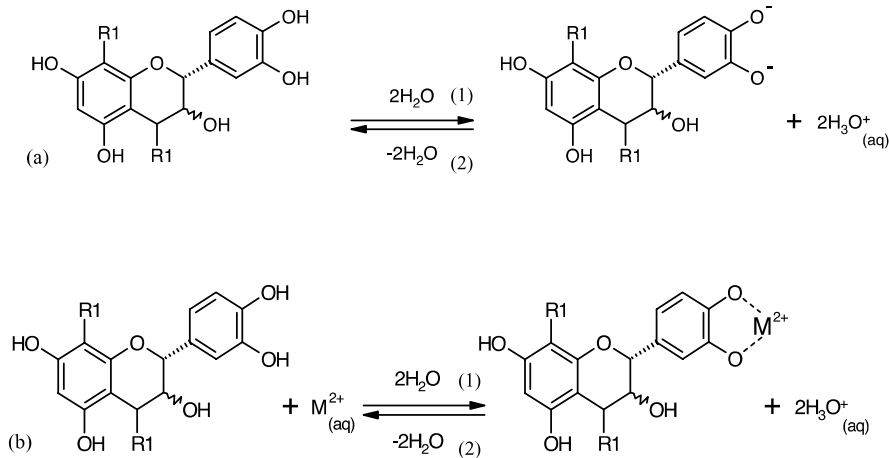


Figura 8. Mecanismo de adsorción: (a) representa la primera etapa de intercambio iónico (desprotonación), mientras que (b) muestra el archivo adjunto (adsorción) de los cationes metálicos en los sitios desprotonada activa en la superficie de serrín. El símbolo M es un ion metálico de carga 2+. tomado y adaptado de referencia[4].

Para todos los experimentos realizados en este trabajo, se observó que después del proceso de adsorción el pH de la solución residual aumentó en un orden de magnitud. Por eso se utilizó un pH máximo de 4.0 con el fin de garantizar que el Pb^{2+} no se precipite en forma de hidróxido o cualquier otra especie, según se puede justificar en el diagrama de especiación del Pb^{2+} presentado en la Figura 9.

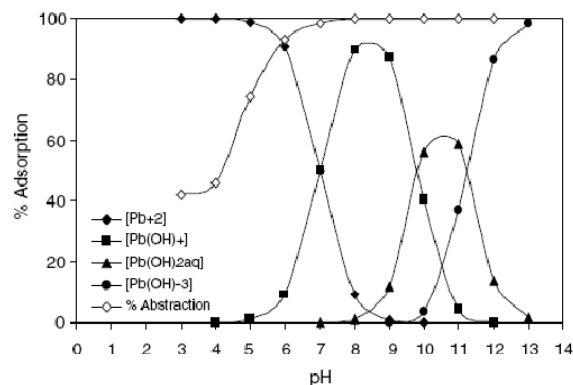


Figura 9. Porcentaje de adsorción de diversas especies de plomo adsorbido en función del pH [29].

Entre los adsorbente más utilizados para aplicaciones industriales está el carbón activado granular (CAG). Las isothermas más comunes aplicadas en el sistema sólido-líquido son la isoterma de equilibrio teórico, de Langmuir y el más conocido y más utilizado para la isoterma de adsorción de un soluto de una solución líquida, el de Freundlich[15].

A continuación se evalúa el ajuste de la adsorción con los modelos de Freundlich y Langmuir.

5.3. ISOTERMA DE FREUNDLICH (Perry. 1999).

Para superficies lisas heterogéneas, la isoterma corresponde aproximadamente a una distribución exponencial de calores de adsorción.

Se puede expresar matemáticamente de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{X}{m} = K(C_e)^{1/n} \quad (3)$$

Donde:

X : Cantidad de sustancia adsorbida hasta el equilibrio.

m : Masa de adsorbente utilizada.

C_e : Concentración del adsorbato en el equilibrio.

K y n : Constantes del sistema de adsorción.

K y n son las constantes de la isoterma de Freundlich. K tienen que ver con la incorporación de todos los factores que afectan la capacidad de adsorción, y n es una indicación de favorabilidad de adsorción del metal por el adsorbente [6].

Expresando esta ecuación de forma lineal, se tiene:

$$\ln(q_e) = \ln(k) + \frac{1}{n}\ln C_e \quad (4)$$

Representando el logaritmo natural de la capacidad de adsorción (q_e) en función del logaritmo natural de la concentración en el equilibrio C_e , se debe obtener una recta si se cumple la ecuación. La constante n tiene casi siempre un valor igual a 1 o menor, y con frecuencia es aproximadamente $\frac{1}{2}$.

En la Figura 10 se observa la correlación entre los datos experimentales y los teóricos para ecuación de Freundlich. Un valor cercano a la unidad del coeficiente de correlación, R^2 para los dos adsorbentes indican una buena correlación entre la parte experimental y los datos predichos usando la ecuación de Freundlich.

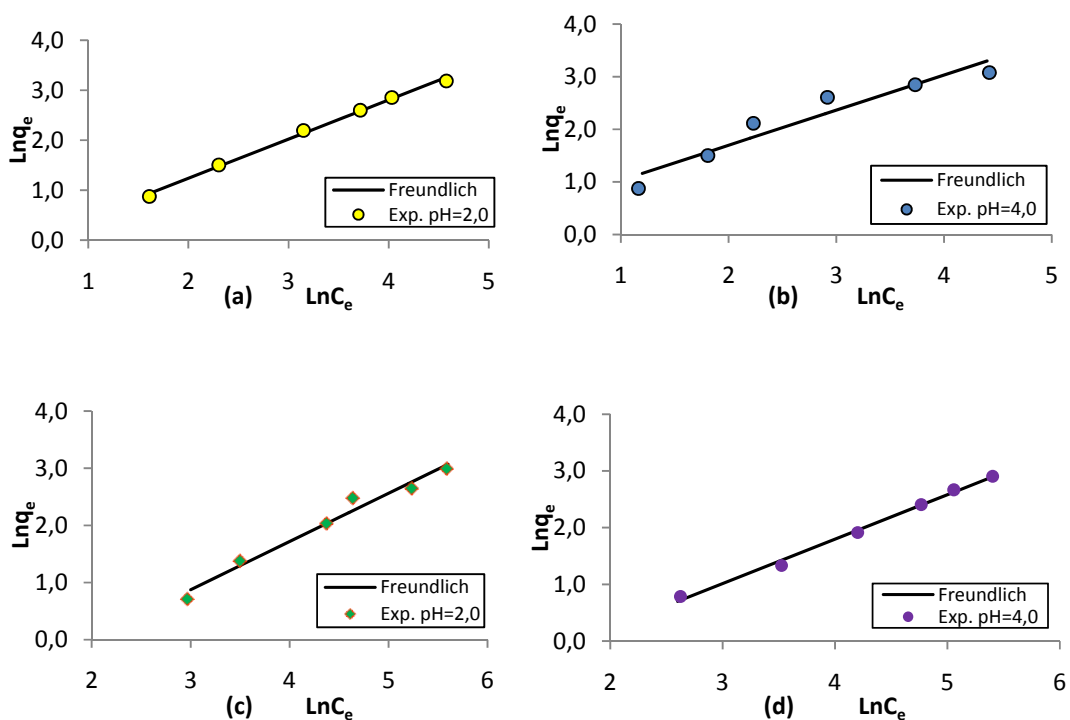


Figura 10. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Freundlich y los datos experimentales, a) y b) utilizando CAG marca Norit®. c) y d) utilizando CAG marca Merck® en la adsorción de Pb²⁺.

Los coeficiente de correlación encontrados en los cuatro experimentos indicó que existe una buena correlación entre los datos teóricos con los prácticos, como se puede apreciar

en la Tabla 2. La constante K_f es un parámetro conocido por estar relacionado con la resistencia de la unión y la absorción, así como con la capacidad del adsorbente. El otro parámetro, $1/n$, está relacionado con la heterogeneidad de la superficie y la distribución de los enlaces[30].

pH	Adsorbentes	Constantes de Freundlich		
		$K_f(\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g})$	$1/n$	R^2
2,0	CAG Norit	0,72	0,78	0,99
4,0	CAG Norit	1,44	0,67	0,92
2,0	CAG Merck	0,19	0,85	0,97
4,0	CAG Merck	0,26	0,79	0,99

Tabla 2. Constantes de adsorción para la isoterma de Freundlich.

5.4. ISOTERMA DE LANGMUIR (Perry. 1999).

Este es el clásico modelo para superficies lisas homogéneas y la más popular de todas las isotermas no lineales. El modelo de adsorción más usado, fue propuesto por Langmuir, este modelo presupone una monocapa de adsorción y asume que las moléculas sobre la superficie descubierta, tienen gran probabilidad de ser atrapadas y las moléculas ya adsorbidas, similarmente, tienen gran posibilidad de abandonar la superficie, es decir, en equilibrio en un estado estacionario, se adsorben y desorben moléculas simultáneamente y a la misma velocidad. Estas probabilidades se usan para establecer una relación lineal que da cuenta de las interacciones entre la superficie adsorbente y el adsorbato.

El modelo asume despreciables las interacciones entre las moléculas adsorbidas.

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (5)$$

donde :

θ : la fracción del máximo contacto posible.

q_e : miligramos de adsorbato por gramo de material adsorbente.

q_{max} : cantidad máxima en mg de adsorbato captado sobre la saturación completa de la superficie por gramo de material adsorbente.

C_e : Concentración al final de la adsorción en partes por millón.

b : es una constante característica del sistema, relaciona la fuerza de interacción entre el adsorbato y la superficie[4].

Para usar el modelo de Langmuir los datos se grafican en la siguiente forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (6)$$

para encontrar q_{max} se grafica C_e/q_e contra C_e a razón de la pendiente de la línea.

En la práctica se ha encontrado que el modelo de Langmuir es muy poco común para ajustar la información de la adsorción de un gas, y por ende se utiliza muy poco para calcular el área superficial. El modelo de Langmuir se recomienda cuando se da una fuerte interacción entre la superficie y el adsorbato.

En la Figura 11 se observa la correlación entre los datos experimentales y los teóricos para ecuación de Langmuir.

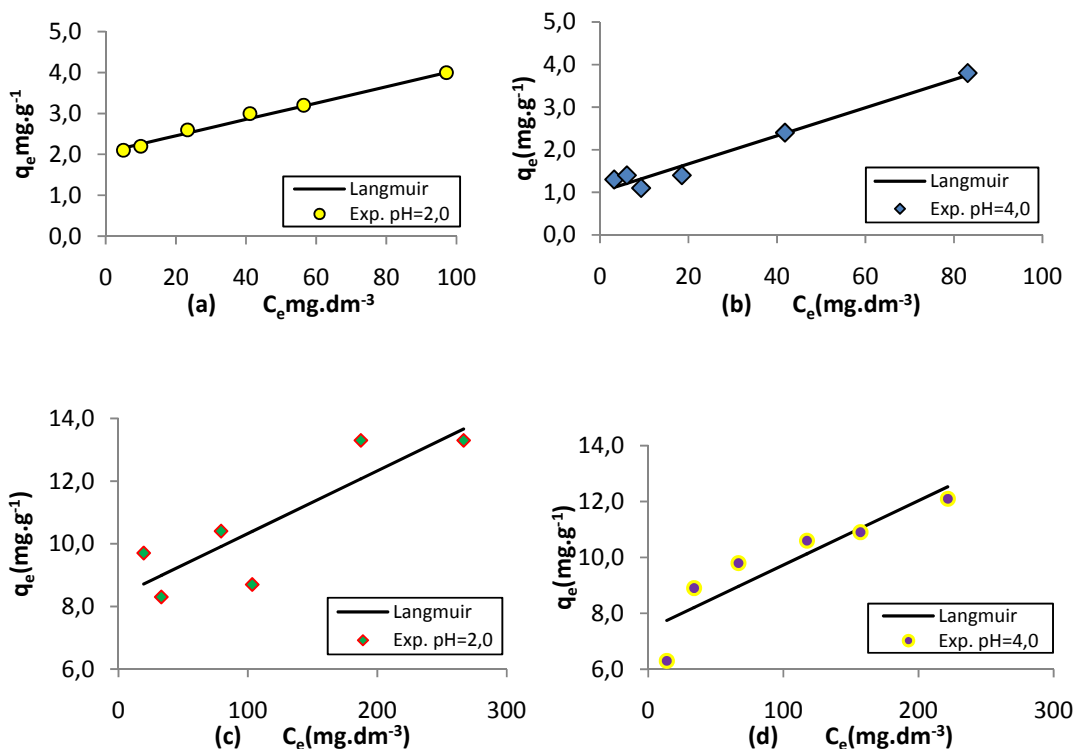


Figura 11. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Langmuir y los datos experimentales, a) y b) utilizando CAG marca Norit®. c) y d) utilizando CAG marca Merck® en la adsorción de Pb²⁺.

Las características esenciales de las isothermas de Langmuir pueden ser expresadas en términos de un parámetro de equilibrio adimensional (R_L) [12]:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

Donde b es la constante de Langmuir y C_0 es la concentración más alta de Pb^{2+} en $mg.L^{-1}$. El valor de R_L indica que el tipo de isoterma puede ser desfavorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible $R_L = 0$.

Valores entre 0.027 y 0.300 fueron encontrados en el experimento como se muestra en la Tabla 3 y confirman que los carbones activados comerciales Norit y Merck estudiados en este trabajo favorecen la adsorción de Pb^{2+} en solución acuosa.

Constantes de Langmuir					
pH	Adsorbentes	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R_L	R^2
2,0	CAG Norit	50	0,01	0,08	0,99
4,0	CAG Norit	30,3	0,03	0,03	0,96
2,0	CAG Merck	50	0,002	0,30	0,75
4,0	CAG Merck	43,5	0,003	0,25	0,82

Tabla 3. Constantes de adsorción para la isoterma de Langmuir.

Con respecto al q_{max} determinado para una dosis de $40,0 \text{ gdm}^{-3}$, a pH 2.0 fue de 50 % y a un pH 4,0 fue de 30,3% que comparado con otros trabajos experimentales, como se muestra en la Tabla 4, es muy bueno, lo que indica que el carbón, marca Norit®, presenta una buena capacidad de adsorción. Para el carbón marca Merck con respecto al q_{max} para la misma dosis, a pH 2.0 fue de 50 % y a un pH 4,0 fue de 43,5% que igualmente referenciados con otros trabajos experimentales es muy bueno, lo que nos dice que el carbón, marca Marck®, también presenta una buena capacidad de adsorción, como se muestra en la Tabla 4.

Adsorbentes	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencias
Olive mil product	21,56	[17]
GAC saturated with bacteria	26,40	[18]
Eicchornia carbon	16,61	[19]
Carbon aerogel	34,72	[20]
Carbon nano tubes	12,41	[21]
Sphagnum moss peat	19,90	[22]
Red mud	64,79	[23]
Bentonite	15,38	[24]
Bituminous coal	8,89	[25]
(CAG) Norit pH 2,0	50	Este trabajo
(CAG) Norit pH 4,0	30,3	Este trabajo
(CAG) Merck pH 2,0	50	Este trabajo
(CAG) Merck pH 2,0	43,5	Este trabajo

Tabla 4. Comparación de la capacidad de adsorción con otros adsorbentes para el Pb^{2+} .

La isoterma del tipo Langmuir, generalmente están asociada con adsorción en monocapa, como se ha explicado anteriormente. Sin embargo, su pendiente inicial no se encuentra muy cerrada respecto al eje “y” para ambos adsorbentes. Esto muestra que la afinidad del Pb^{2+} respecto al CAG en este experimento es moderado; en otras palabras, la afinidad puede describirse en función de las fuerzas de Van de Waals. La isoterma de Langmuir muestra que la cantidad de Pb^{2+} adsorbido se incrementa con el incremento de la concentración hasta llegar al equilibrio, como se dijo anteriormente. Mientras se encuentren sitios disponibles, la adsorción del Pb^{2+} puede incrementarse; pero en cuanto los sitios ocupen la concentración de éste sobre el CAG, ya no se incrementará.

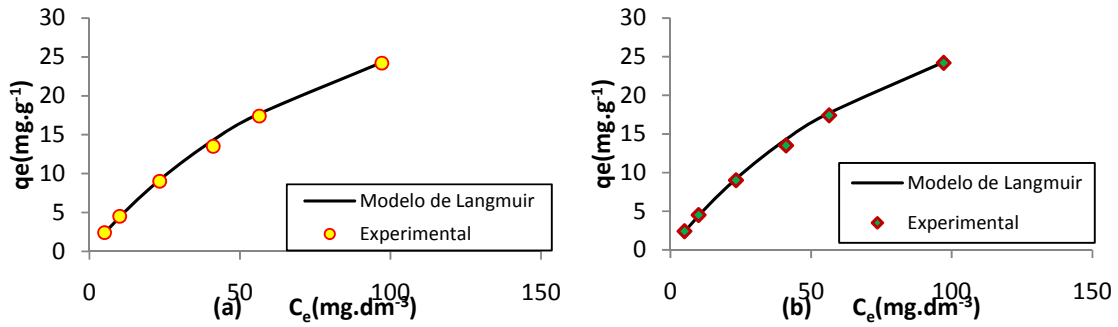


Figura 12. Comparación entre la ecuación del modelo de Langmuir y los datos experimentales, a) con CAG marca Norit.b)con CAG marca Merck.

En la Tabla 5 se muestran los valores de las constantes, los porcentajes de desviación promedio y los coeficientes de correlación lineal de las isothermas de Freundlich y Langmuir. En la Tabla 5 se observa que la isoterma de Langmuir ajustó mejor con los datos experimentales del equilibrio de adsorción que la de Freundlich, ya que en la mayoría de los casos los porcentajes de desviación de Langmuir (3,0 a 11,3 %) son menores que los de Freundlich (4,2 a 19,9 %). Probablemente se deba a que los sitios activos en la superficie del adsorbente, en la isoterma de Freundlich son muy diversos como lo dice Boehm y Babic [6]. Es bien sabido que la superficie de todas las formas de carbón activado son muy heterogéneas ya que contienen muy diversos tipos de sitios ácidos y básicos (Boehm, 1994; Babic et al., 1999).

pH	CAG	n	Freundlich			Langmuir			
			$K(mg^{1-1/n} L^{1/n}/g)$	R^2	%Des v	$q_{max}(mg/g)$	b (L/mg)	R^2	%Des v
2,0	Norit	1,28	0,72	0,99	5,8	50	0,01	0,99	3,0
4,0	Norit	1,50	1,44	0,92	19,6	30,3	0,03	0,96	11,3
2,0	Merck	1,18	0,19	0,97	10,9	50	0,002	0,75	8,7
4,0	Merck	1,27	0,26	0,99	4,2	43,5	0,003	0,82	7,4

Tabla 5. Constante de la isoterma de absorción para carbones Merck® y Norit® a pH=2,0 y pH=4,0.

$$\%Desv = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| \right] \times 100\% \quad (8)$$

Donde N es el número de datos experimentales

q_{exp} es el valor experimental de la masa de Pb(II) adsorbido sobre el C.A.G.($mg.g^{-1}$)

q_{cal} es la masa de de Pb(II) adsorbido sobre C.A.G. que se predice con la isoterma, ($mg.g^{-1}$) [15].

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que los dos carbones en estudio son altamente eficientes para la remoción de plomo de soluciones acuosas diluidas, sugiriendo la posibilidad de su utilización en emprendimientos tendientes al saneamiento y conservación del medio ambiente.

La remoción de Pb^{2+} a partir de soluciones acuosas depende en gran medida el pH de la solución, de la masa del adsorbente y de la concentración inicial de Pb^{2+} . La máxima capacidad de adsorción se obtuvo a pH 4,0. El aumento de la masa del adsorbente conduce a un aumento adsorción de Pb^{2+} , debido a que también aumentan los correspondientes números de sitios de adsorción.

Los modelos de adsorción de Langmuir y de Freundlich se utilizan para correlacionar los datos experimentales con los datos teóricos. La capacidad de adsorción en monocapa (q_{max}) que se obtuvo para CAG marca Norit a pH 2,0 fue de $50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y a pH 4,0 fue de $30,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Y la capacidad de adsorción en monocapa (q_{max}) que se obtuvo para CAG marca Merck a pH 2,0 fue de $50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y a pH 4,0 fue de $43,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Los carbones activados comerciales marca Norit y Merck estudiados en este trabajo favorecen la adsorción de Pb^{2+} en solución acuosa, de acuerdo al parámetro de equilibrio adimensional.

7. RECOMENDACIONES

Se recomienda después de realizado el anterior trabajo:

Influencia de la temperatura en los procesos de remoción de Pb^{2+} .

Comparar remoción de sustancias orgánicas con metales pesados con el mismo adsorbente, para observar si hay alguna relación en el tipo de interacción.

Combinar adsorbentes diferentes para una misma remoción, ya sea microalgas con carbón activado.

Usar diferentes tipos de agua residual que contenga Pb^{2+} , para aplicar.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Harry Marsh, Francisco Rodriguez-Reinoso. *Activated Carbon*, August 2006. Elsevier Science & Technology Books.
- [2] Pamela A. Meyer , Mary Jean Brown, Henry Falk, *Global approach to reducing lead exposure and poisoning*. *Mutation Research* 659 (2008) 167.
- [3] Hande Gurer-Orhan A, Handan U. Sabir B, Hilal Özgüne. *Correlation between clinical indicators of lead poisoning and oxidative stress parameters in controls and lead-exposed workers*. *Toxicology* 195 (2004) 147.
- [4] V. Christian Taty-Costodes, Henri Fauduet , Catherine Porte, Alain Delacroix. *Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials B105* (2003) 121.
- [5] K.G. Sreejalekshmia, K. Anoop Krishnanb, T.S. Anirudhana, *Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies*. *Journal of Hazardous Materials xxx* (2008) xxx–xxx.
- [6] Jyotsna Goel, Krishna Kadirvelu, Chitra Rajagopal , Vinod Kumar Garg. *Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies*. *Journal of Hazardous Materials B125* (2005) 211.
- [7] Miguel A. Álvarez-Merino, Victoria López-Ramón, Carlos Moreno-Castilla. *A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions*. *Journal of Colloid and Interface Science* 288 (2005) 335.
- [8] Amina A. Attia, Badie S. Girgis, Nady A. Fathy. *Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies*. *Dyes and Pigments* xx (2006) 1.
- [9] Aik Chong Lua, Fong Yow Lau, Jia Guo. *Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons*. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 76 (2006) 96.
- [10] Nubia E. Céspedes, Jesús S. Valencia, José de J. Díaz. *Remoción de cromo VI de soluciones acuosas por adsorción sobre carbones activados modificados*. *Rev. Colomb. Quím.*, 2007, 36(3):307.
- [11] F.M. Johnson. *The genetic effects of environmental lead*. *Toxicology Operations Branch, National Institute of Environmental Health Sciences, PO Box 12233, Research Triangle Park, NC 27709, USA*. *Mutation Research* 410 (1998). 123.

- [12] L. Giraldo, V. García, J. C. Moreno; *Superficial Characterization in Gas and Liquid Phase of Activated Carbons*. Revista de ingeniería. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. Mayo de 2008, 27: 8 - 9.
- [13] Diwakar Tiwari, Hyoung-Uk Kim, Seung-Mok Lee. *Removal behavior of sericite for Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies*. Separation and Purification Technology 57 (2007) 11.
- [14] Ahmad Jusoh, Lam Su Shiung, Nora'aini Ali, M.J.M.M. Noor. *A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead*. Desalination 206 (2007) 10.
- [15] Yuh-Shan Ho. *Selection of optimum sorption isotherm*, Letters to the Editor / Carbon 42 (2004) 2113–2130.
- [16] ASTM Standard, Designation D2866-94, 2000, Standard test method for total ash content of activated carbon.
- [17] S.H. Gharaibeh, W.Y. Abu-El-Shar, M.M. Al-Kofahi, Wat. Res. 32 (1998) 498-502.
- [18] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-García, Moreno-Castilla, Carbon 41 (2003) 323-330.
- [19] P. Shekinath, K. Kadirvelu, P. Kanmani, P. Senthilkumar, V. Subburam, J. Chem, Tech. Biotech. 77 (2002) 1-7.
- [20] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V. K. Garg. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 1987-1994.
- [21] L. Yan-Hui, D. Zechao, J. Ding, D. Wub, Z. Luan, Y. Zhua, Wat. Res. 39 (2005) 605-609.
- [22] J. K. McLellam, C. A. Rock, Water Air Soil Pollut. 37 (1988) 203-215.
- [23] V. K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma, Wat. Res. 35 (2001) 1125- 1134.
- [24] G. Boreket, A. Z. Aroguz, M. Z. Ozel, J. Colloid Interface Sci. 183 (1997) 338-343.
- [25] D. Singh, N. S. Rawat, Ind. J. Chem. Tech. 4 (1995) 49-50.
- [26] ISI, Methods of Sampling and Tests for Activated Carbon Used for Decolorizing Vegetable Oils and Sugar Solutions, Bureau of Indian standards, New Delhi, India, 1977, pp. 877.

- [27] K. Kadirvelu, Characterization of coir pith carbon and its utilization in the treatment of metal bearing wastewater, Ph.D. Thesis, Bharthiar University, Coimbatore, India, 1998.
- [28] Mansooreh Soleimani, Tahereh Kaghazchi; *Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – Agricultural waste*; *Bioresource Technology* 99 (2008) 5374–5383.
- [29] Mustafa Turan, Ugur Mart, Baris Yüksel, Mehmet S. Çelik; *Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite*; *Short Communication, Chemosphere* 60 (2005) 1487–1492.
- [30] E.A. Deliyanni, E.N. Peleka, K.A. Matis; *Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nano adsorbent*; *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 176–184.
- [31] Nazely Diban, Gema Ruiz, Ane Urtiaga, Inmaculada Ortiz; *Granular activated carbon for the recovery of the main pear aroma compound: Viability and kinetic modelling of ethyl-2,4-decadienoate adsorption*; *Journal of Food Engineering* 78 (2007) 1259–1266.
- [32] E. Demirbasa, M. Kobya, M.T. Sulak; *Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon*; *Bioresource Technology* 99 (2008) 5368–5373.