



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Síntesis y caracterización de materiales para la remoción de contaminantes de aguas para consumo humano

Tesista:

Lic. Amalia Lara Bursztyn Fuentes

Director:

Dr. Alberto N. Scian

Año:

2021

Agradecimientos

Son muchas personas las que me ayudaron y me brindaron apoyo, tanto técnico como emocional, durante la investigación doctoral. Fue un camino largo y con muchos obstáculos, pero me hizo aprender y conocer personas invaluableles. En particular, agradezco a:

- Vanessa Fierro y Philippe Gadonneix del Institut Jean Lamour con sede en el École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois (ENSTIB) ubicado en Épinal, Francia, con quienes realicé una estancia doctoral muy fructífera.
- Los integrantes del Departamento de Química Inorgánica (Materiales Funcionales) de la Universidad de Viena por las caracterizaciones y las medidas de arsénico realizadas durante mi estadía, que fue posible gracias a la beca Ernst Mach Grant Worldwide de la Austrian Agency for International Cooperation in Education and Research (OeAD).
- Cátedra de Química Inorgánica y Analítica de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires (FAUBA), donde ejerzo como docente, por brindar el asesoramiento y la infraestructura para realizar la caracterización de las aguas naturales utilizada en los ensayos de remoción de arsénico, específicamente a Cristian Weigandt, Agustín Rearte, Luis do Carmo y Gonzalo Arnedillo por la colaboración.
- Eliana Berardozi por el asesoramiento continuo en la temática del arsénico y por su predisposición para ayudarme con las determinaciones analíticas.

- Al CETMIC y toda la comunidad que lo conforma, tanto investigadores como CPA y becarios. No sólo fue mi lugar de trabajo durante la tesis, sino que fue también mi segunda casa.
- Al CONICET por la Beca Interna Doctoral que me permitió financiar esta investigación.
- A la UNLP, específicamente a la Facultad de Ciencias Exactas, que brindó el marco institucional para realizar esta tesis.
- A mi director de tesis y de beca, Alberto Scian, que aun cubierto de responsabilidades y tareas me aceptó y nunca dudó en compartir toda esa experiencia y conocimiento que tiene.
- A mi codirectora de beca, Luciana Montes, porque además de participar activamente en la caracterización química y magnética de las muestras, siempre estuvo dispuesta a ayudarme desde el día uno sin pedir nada a cambio. Con una energía y un amor por la ciencia que contagia.
- A mi familia, que me dio la posibilidad de tener una educación de calidad y poder aspirar a formarme aún más.
- Por último, a Tomo, que estuvo y está en todas siempre. No alcanzan las palabras para describir cuán incondicional fue su apoyo durante todo este proceso.

Resumen

Debido a la creciente preocupación por la contaminación de los cursos de aguas, en los últimos años ha habido un gran interés en el desarrollo de materiales adsorbentes económicos para remover diversos tipos de contaminantes. Por su versatilidad y abundancia, tanto los carbones vegetales como las arcillas han sido propuestos como candidatos prometedores. Ambos tipos de materiales pueden aportar altas superficies específicas y presentan excelentes propiedades mecánicas, lo que permite su modificación y utilización como plataforma para sintetizar nuevos materiales o composites con propiedades emergentes.

En el marco del desarrollo de sistemas de tratamientos de agua para consumo humano, el objetivo principal de esta tesis es sintetizar y caracterizar materiales basados en carbón y arcilla, y composites derivados de estos, para la remoción de contaminantes de aguas a pequeña escala, específicamente arsénico y paracetamol.

En una primera etapa, se sintetizarán una serie de materiales y composites a base de carbón o arcillas, y se caracterizarán empleando técnicas que permitan evidenciar las principales características químicas, texturales y estructurales, como así también las modificaciones introducidas por los distintos tratamientos. En primera instancia, se sintetizará un carbón vegetal con un dispositivo no convencional denominado horno Kon-Tiki (Capítulo 4) y posteriormente se realizarán una serie de modificaciones químicas, con el fin de mejorar sus propiedades estructurales, y su capacidad de adsorción: activación física con CO₂ (Capítulo 4) y síntesis de partículas de hierro utilizando dos procesos diferentes para

obtener compositos magnéticos (Capítulos 5 y 6). En el capítulo 6, además, se presentarán los resultados de la síntesis y caracterización de arcillas sintéticas y modificadas por el crecimiento de partículas de hierro. Una vez caracterizados los materiales, se procederá a su evaluación como adsorbentes de arsénico (Capítulo 7) y de paracetamol, un contaminante emergente modelo (Capítulo 8). En el caso del arsénico, el foco se pondrá en el contraste del desempeño de materiales en condiciones de laboratorio y condiciones reales (aguas naturalmente contaminadas). En el caso de paracetamol, se realizarán ensayos en *batch* donde se estudiará el efecto de diferentes variables experimentales en la capacidad de remoción de algunos materiales preseleccionados. Se utilizarán modelos matemáticos de adsorción para ajustar los datos obtenidos y así comparar el desempeño de los distintos adsorbentes.

Agradecimientos

Resumen

Capítulo 1. Introducción, objetivos y enfoque metodológico

1.1 Introducción.....	12
1.1.1 La problemática del agua.....	12
1.1.2 El caso del arsénico en aguas	13
1.1.3 El caso de los contaminantes emergentes.....	16
1.1.4 Tecnologías emergentes y materiales adsorbentes	18
1.2 Objetivos de la tesis.....	19
1.3 Enfoque metodológico.....	19

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Contaminantes de interés: arsénico y paracetamol.....	22
2.1.1. Arsénico.....	22
2.1.2. Paracetamol	25
2.2 Materiales sorbentes	26
2.2.1 Carbones vegetales	26
2.2.2 Esmectitas.....	35

2.2.3 Alúmina activada.....	38
-----------------------------	----

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

3.1 Técnicas principales	41
3.1.1 Análisis elemental.....	41
3.1.2 Difracción de rayos X.....	43
3.1.3 Magnetometría de muestra vibrante	43
3.1.4 Análisis hiperfino: espectroscopia Mössbauer	45
3.1.5 Microscopía electrónica.....	47
3.1.6 Isotermas de sorción de nitrógeno	48
3.1.7 Área total superficial por adsorción de vapor de agua (TSSA).....	51
3.2 Técnicas complementarias.....	52
3.2.1 Espectroscopia de transmisión de infrarrojo	52
3.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	53
3.2.3 Porosimetría por intrusión de mercurio	54
3.2.4 Potencial zeta.....	55
3.2.5 Punto de carga cero.....	56
3.2.6 Poder calorífico.....	57

Capítulo 4. Síntesis de carbón vegetal y activación física con CO₂

4.1 Introducción.....	58
-----------------------	----

4.2 Materiales y métodos.....	59
4.2.1 Síntesis de carbón vegetal.....	59
4.2.2 Reproducibilidad del método de síntesis.....	62
4.2.3 Activación del carbón vegetal con CO ₂	62
4.2.4 Caracterización de los materiales.....	63
4.2.5 Ensayos exploratorios de remoción de contaminantes.....	64
4.2.5.1 <i>Paracetamol</i>	65
4.2.5.2 <i>Arsénico</i>	65
4.3 Resultados y discusión.....	66
4.3.1 Obtención del carbón vegetal y reproducibilidad de la síntesis.....	66
4.3.2 Caracterización composicional de CV y los carbones activados.....	69
4.3.3 Caracterización textural de CV y de los carbones activados.....	75
4.3.4 CV y CV15: Ensayos exploratorios de remoción de paracetamol y arsénico.....	82
4.4 Conclusiones parciales.....	85

Capítulo 5. Síntesis de compositos magnéticos: método de activación ácida, impregnación con Fe y tratamiento térmico

5.1 Introducción.....	87
5.2 Materiales y métodos.....	88
5.2.1 Síntesis del carbón magnético.....	88

5.2.2 Caracterización de los carbones magnéticos	90
5.3 Resultados y discusión.....	90
5.3.1 Caracterización textural de los carbones magnéticos CM750 y CM400.....	90
5.3.2 Composición química de los carbones magnéticos CM750 y CM400.....	93
5.3.3 Fases cristalinas y propiedades magnéticas: efecto de la temperatura	96
5.3.4 Efecto del tiempo de contacto	106
5.4 Conclusiones parciales	107
 Capítulo 6. Síntesis de compositos magnéticos: método de oxidación alcalina en presencia de nitratos	
6.1 Introducción.....	109
6.2 Materiales y métodos.....	110
6.2.1 Precursores carbonosos.....	110
6.2.2 <i>Síntesis de las esmectitas</i>	111
6.2.3 Síntesis de los compositos magnéticos.....	111
6.2.4 Caracterización de los compositos magnéticos	112
6.3 Resultados y discusión.....	113
6.3.1 Caracterización composicional y textural de los carbones CVII y CAII	113
6.3.2 Caracterización composicional y textural de los compositos a base de arcilla	125
6.4 Conclusiones parciales	136

Capítulo 7. Prueba de remoción de arsénico con materiales preseleccionados

7.1 Introducción.....	138
7.2 Materiales y métodos.....	139
7.2.1 Ensayos de remoción de arsénico.....	139
7.2.1.1 Preparación de las soluciones de arsénico	139
7.2.1.2 Preparación de los sistemas batch.....	140
7.2.1.3 Cuantificación de arsénico.....	140
7.2.1.4 Recolección y caracterización de las muestras naturales de agua	141
7.3 Resultados y discusión.....	144
7.3.1 Ensayos de remoción de arsénico en aguas sintéticas	144
7.3.2 Ensayos de remoción de arsénico en aguas naturales con carbones.....	148
7.3.3 Propiedades magnéticas posremoción	155
7.4 Conclusiones parciales	156

Capítulo 8. Prueba de remoción de paracetamol con materiales preseleccionados

8.1 Introducción.....	159
8.2 Materiales y métodos.....	160
8.2.1 Preparación de las soluciones de paracetamol.....	160

8.2.2 Estudio exploratorio	160
8.2.3 Estudios cinéticos y termodinámicos	160
8.2.3.1 <i>Estudio cinético y modelado</i>	160
8.2.3.2 <i>Isotermas de adsorción y modelado</i>	164
8.3 Resultados y discusión.....	167
8.3.1 Estudio exploratorio con carbones	167
8.3.2 Estudios cinéticos de paracetamol para CV y CV15	168
8.3.3 Isotermas de adsorción de paracetamol con CV y CV15	172
8.3.4 Cinéticas de adsorción de paracetamol con CM400 y CM750	176
8.3.5 Isotermas de adsorción de paracetamol con CM400 y CM750.....	179
8.3.6 Mecanismos de remoción de paracetamol en los materiales bajo estudio	182
8.4 Conclusiones parciales	186

Capítulo 9. Conclusiones, consideraciones finales y perspectivas

Referencias

Anexo 1

1.1 Curvas de calibración de contaminantes	216
1.2 FTIR del material Control 750	217
1.3 Tablas de XPS	217
1.4 Potencial Z de las beidelitas y montmorillonita	220

Anexo 2

2.1 Carbón activado.....	221
2.2 Gibbsita.....	222

Anexo 3

3.1 En revistas internacionales:	226
--	-----

Capítulo 1.

Introducción, objetivos y enfoque metodológico

1.1 Introducción

1.1.1 La problemática del agua

La escasez de agua potable es una problemática que siempre se ha asociado a climas áridos, sequías y, más recientemente, al cambio climático. Sin embargo, la escasez de agua involucra no solo el concepto de disponibilidad sino también el de accesibilidad a las fuentes de agua potable. En este marco, a Argentina le concierne la problemática ya que el acceso al agua está limitado: según datos del último censo (INDEC, 2010), un 23 % de hogares argentinos carece de un servicio de suministro de agua potable y un 48 % carece de desagües cloacales. Estos valores son extremos en provincias como Formosa, Misiones y Santiago del Estero. Algunos datos más actuales de la Encuesta Permanente de Hogares, que abarca una muestra acotada espacialmente a determinadas aglomeraciones urbanas, indican que, incluso en las urbes, 10,3 % de los hogares no accede a la red pública de agua corriente y el 29,1 % carece de conexión a las redes cloacales (INDEC, 2019). Si estos datos se proyectan a la población total del país (urbana y no urbana), esto resulta en poco más de 5,3 millones de habitantes del país que no tienen acceso al servicio de agua corriente.

El acceso al agua potable es importante en términos de salud pública. Los servicios de provisión y saneamiento inexistentes, insuficientes o gestionados de forma inapropiada exponen a la población a riesgos en la salud. Además, la gestión inadecuada de los efluentes urbanos, industriales y agrícolas conlleva que el agua que beben cientos de millones de personas se vea peligrosamente contaminada. La contaminación y el saneamiento deficiente están relacionados, entre otros, con la transmisión de enfermedades como el cólera, diarreas, la disentería, la hepatitis A, la fiebre tifoidea y la poliomielitis (OMS/UNICEF, 2017). Además de las causadas por contaminación biológica, se suman otras patologías asociadas a contaminación con compuestos químicos, orgánicos e inorgánicos, como arsenicosis (arsénico), fluorosis (flúor) y metahemoglobinemia (nitratos), entre otras (Greer, 2005; Bardach et al., 2015; Wei et al., 2019).

1.1.2 El caso del arsénico en aguas

El arsénico (As) es un elemento químico que está presente en diversas matrices ambientales en todo el mundo. Su origen se debe tanto a fuentes naturales como a diversas actividades antrópicas. Las fuentes antropogénicas incluyen las actividades de fundición, extracción de minerales que contienen As, fabricación de semiconductores, explotación y quema de carbón, disposición e incineración de desechos municipales e industriales, uso de productos que contienen As como conservantes de madera, algunos pesticidas y herbicidas, productos farmacéuticos, entre otros (Chowdhury y Yanful, 2010). Sin embargo, salvo casos puntuales de contaminación, el origen del As en aguas subterráneas y superficiales es natural

y está relacionado con procesos geológicos y la actividad hidrotermal asociada de las cadenas montañosas (Ravenscroft et al., 2009).

Las concentraciones de As en aguas son variables y dependen de factores locales como la geología, hidrología y las características geoquímicas del acuífero (Akter et al., 2005). La presencia de As en concentraciones relativamente altas es un problema debido a los potenciales efectos nocivos que puede producir sobre la salud humana. Está comprobado que la ingestión crónica de aguas con concentraciones relativamente altas de As produce hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) o arsenicosis. Dicha patología está asociada a lesiones dérmicas así como a diversos tipos de cáncer (Astolfi et al., 1981; Bardach et al., 2015), por lo que trae aparejada un claro detrimento en la calidad de vida de quien la padece.

La presencia de As en aguas en concentraciones relativamente altas es un problema de importancia internacional, pero también nacional. Hay más de 120 países que han reportado concentraciones elevadas de arsénico, pero la Argentina ha sido identificada como uno de los 13 países con mayor incidencia de esta problemática (Mohan y Pittman, 2007; Litter et al., 2019). En Argentina, son diversas las investigaciones que revelan la presencia y distribución espacial del As en aguas (Farías et al., 2003; Bundschuh et al., 2004; Nicolli et al., 2012): la concentración de As en acuíferos varía desde $4 \mu\text{g L}^{-1}$ a valores tan altos como $15000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Litter et al., 2010a), lo que supera ampliamente el nivel guía de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2004) y por el Código

Alimentario Argentino¹ (ANMAT, 2002). Según un estudio coordinado desde el Instituto de Efectividad Clínica y Sanitaria (IECS), ampliamente levantado por los medios², 4 millones de argentinos están expuestos de manera crónica a este contaminante a través del agua de bebida, un hecho muy preocupante considerando que se ha documentado que hasta un 30 % de los pacientes con HACRE morirán de cáncer de piel, hígado, pulmón, vejiga o páncreas (Bardach et al., 2015).

La problemática del As se agudiza en las poblaciones que no tienen acceso a fuentes alternativas de agua potable. Por ejemplo, en la Provincia de Buenos Aires, diversos estudios detectaron las concentraciones de As más elevadas en zonas rurales (Paoloni et al., 2009) donde se recurre a la toma directa de agua de pozos particulares. Muchas de estas zonas carecen de plantas de potabilización, ya que tanto las plantas convencionales como los sistemas de distribución de agua potable no suelen ser rentables en pequeñas comunidades rurales, por lo que quedan sin provisión de agua para consumo. Además, los filtros

¹ En 2007, el CAA actualizó el valor de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, en concordancia con la OMS, otorgándose un plazo de 5 años para la adecuación de cada provincia a al nuevo valor. En 2012, se prorrogó 5 años más a la espera de la realización del inventario nacional “Hidroarsenicismo y Saneamiento Básico en la República Argentina: estudios básicos para el establecimiento de prioridades sanitarias”. Dicho proyecto no ha finalizado aún (está en fase de licitación). Por este motivo, diversas instituciones mantienen en valor de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. En este trabajo se utilizará el nivel de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, más conservador y hacia donde apunta la legislación.

² Artículos periodísticos recientes:

<https://www.perfil.com/noticias/ciencia/cuatro-millones-de-argentinos-viven-en-zonas-con-aguas-contaminadas-por-arsenico.phtml>

https://www.clarin.com/sociedad/10-argentinos-vive-zona-agua-contaminada-arsenico_0_rkN-NoUVe.html

<https://www.lanacion.com.ar/sociedad/cuatro-millones-de-argentinos-viven-en-areas-contaminadas-con-arsenico-nid1968733>

domésticos para remover arsénico que están comercialmente disponibles no son accesibles económicamente para todos.

1.1.3 El caso de los contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes (CE), incluyen una amplia gama de compuestos químicos naturales y sintéticos, y no tienen regulación en monitoreos de rutina. No son necesariamente compuestos químicos nuevos, sino que gracias a las mejoras en los métodos e instrumentos analíticos fue posible su detección a niveles traza. Son considerados peligrosos a pesar de la carencia de información relativa a muchos de ellos (Stefanakis and Becker, 2017).

La red NORMAN, sistema creado para relevar e intercambiar información acerca de este tipo de compuestos³, ha identificado más de 1000 contaminantes emergentes. Estos incluyen fármacos, productos de cuidado personal, aditivos industriales, drogas ilegales o de abuso, surfactantes y pesticidas, entre otros (Peña-Guzmán et al., 2019). Los fármacos y los productos de cuidado personal son los grupos de CE más frecuentemente detectados en aguas superficiales y subterráneas (Kolpin et al., 2002; Stefanakis and Becker, 2017). Entre ellos, las sustancias más comunes en aguas son drogas antiinflamatorias (ibuprofeno, ketoprofeno, diclofenac), antibióticos (triclosán, sulfamethoxazole, lincomicina y parcialmente eritromicina), analgésicos (paracetamol, fenazona, propifenazona y ácido salicílico), antiepilépticos (carbamazepina), barbitúricos (primidona), insecticidas (DEET), entre otros.

³ Sitio web: <https://www.norman-network.net/?q=node/19>

Es sabido que la tasa de absorción de las drogas en el cuerpo raramente alcanza el 100%, por lo que una proporción es excretada, ingresando al sistema de aguas negras o efluentes cloacales. En países con sistemas de tratamiento de efluentes eficientes, la mayor parte de estos residuos se elimina (Wu et al., 2012). Sin embargo, en los países con sistemas de tratamientos de efluentes escasos o deficientes, como es el caso de algunas regiones de Argentina, estos CE alcanzan los cuerpos de agua fácilmente, e incluso a través de descargas directas de efluentes sin tratamiento.

Debido a su relativamente reciente detección y a las bajas concentraciones en las que se presentan, típicamente en niveles trazas (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$), hay un vacío de conocimiento en lo que respecta a su ocurrencia, distribución, comportamiento y los riesgos ecológicos y para la salud de los seres humanos (Vargas-Berrones et al., 2020). Los estudios son escasos y hace falta más información relativa a la (eco)toxicidad y el riesgo de muchos de estos compuestos ya que éstos pueden inducir efectos adversos sobre la salud y los ecosistemas por exposición continua y efectos acumulativos (Dordio et al., 2009; Boudrahem et al., 2017). Tan solo como ejemplo, algunos efectos que se han descripto son: alteración del sistema reproductivo, del sistema neuroendocrino, del nivel endógeno de esteroides, diabetes, problemas cardiovasculares y comportamiento neuronal anormal (Vilela et al., 2018). Estos resultados indican la necesidad de contar con métodos de remoción de estos compuestos de aguas.

1.1.4 Tecnologías emergentes y materiales adsorbentes

Existen tecnologías bien establecidas para remover contaminantes de aguas en plantas de tratamiento medianas y grandes (Pirnie, 2000). Estas tecnologías se basan en principios fisicoquímicos básicos que pueden utilizarse solos, combinados o en secuencia: óxido/reducción, coagulación-filtración, precipitación, adsorción e intercambio iónico, separación con membranas, entre otros. Sin embargo, estas tecnologías requieren una inversión previa, un desarrollo tecnológico y un mantenimiento periódico inaccesibles para poblaciones urbanas y rurales con escasos recursos, aisladas y descentralizadas que no están conectadas a la red de agua potable (Litter et al., 2010b).

En contraposición, las denominadas tecnologías emergentes se caracterizan por ser de bajo costo y manejo relativamente sencillo, requerir una baja inversión, así como también por estar enfocadas en el tratamiento a pequeña escala (Litter et al., 2010a; Rotolo et al., 2015), por lo que podrían utilizarse para abastecer pequeñas poblaciones rurales. Las tecnologías tradicionales y las emergentes se basan en los mismos principios básicos fundamentales, sin embargo, difieren en que las últimas buscan resolver el problema de la contaminación con recursos accesibles a nivel local.

Los procesos de sorción sobre materiales adsorbentes económicos y accesibles son una alternativa útil y en boga para remover contaminantes del agua a pequeña escala (Mohan y Pittman, 2007). Los carbones vegetales, con o sin modificaciones, y los compositos derivados son buenos candidatos (Oliveira et al., 2017; Sizmur et al., 2017; Wang et al., 2017a; Shaheen et al., 2019; Benis et al., 2020; Shakoor et al., 2020). Asimismo, minerales naturales y distintos tipos de arcillas y sus compositos derivados se han propuesto también como materiales adsorbentes prometedores (Asere et al., 2019).

1.2 Objetivos de la tesis

Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar materiales basados en carbón y arcilla, y composites derivados de estos, para la remoción de contaminantes de aguas a pequeña escala, específicamente arsénico y paracetamol.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar carbón vegetal a partir de biomasa de eucalipto accesible localmente con un dispositivo no convencional denominado horno Kon-Tiki.
2. Estudiar el efecto de diferentes modificaciones químicas del carbón vegetal sobre las propiedades composicionales y texturales de los materiales obtenidos.
3. Sintetizar y caracterizar composites magnéticos a base de carbones y arcillas, y comparar el efecto del material soporte sobre las propiedades magnéticas de los materiales obtenidos.
4. Comparar la capacidad de sorción de materiales preseleccionados en la remoción de arsénico en aguas sintéticas y naturales en condiciones de laboratorio específicas.
5. Comparar la capacidad de sorción de materiales preseleccionados en la remoción de paracetamol en condiciones de laboratorio específicas.

1.3 Enfoque metodológico

La metodología de estudio de esta tesis consistió, en una primera etapa, en la obtención de materiales y composites a base de carbón y arcillas, seguida de su

caracterización, empleando técnicas que permitieran caracterizar los materiales base y evidenciar los cambios producidos por las modificaciones/tratamientos introducidos, en términos de composición, textura y propiedades magnéticas. Algunas de las técnicas de rutina utilizadas fueron: microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM, respectivamente) para observar la morfología; difracción de rayos X (DRX) para evaluar la presencia de compuestos cristalinos; espectroscopía Mössbauer para estudiar la distribución del hierro en los composites magnéticos e isothermas de adsorción de N₂ para determinar la superficie específica y el volumen de microporos. Además, se utilizaron técnicas complementarias en casos particulares como: espectroscopía infrarroja (FTIR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Una vez caracterizados los materiales, se procedió a su evaluación como materiales adsorbentes de arsénico y paracetamol. En el caso del arsénico, el foco se puso en el contraste del desempeño de materiales en la remoción de As de agua sintética y aguas naturales de la provincia de Buenos Aires. En el caso de paracetamol, se realizaron ensayos en *batch*, donde se estudió el efecto de diferentes variables experimentales en la capacidad de remoción de algunos de los materiales seleccionados. Se utilizaron modelos matemáticos de adsorción para ajustar los datos obtenidos y así comprender el tipo de sorción del paracetamol sobre los adsorbentes y comparar el desempeño de los distintos materiales.

En este contexto, la presente tesis se ordenó en nueve capítulos. En el primero, y corriente, se definió la problemática, así como los objetivos generales y el enfoque metodológico. En el capítulo 2 se presentan los antecedentes relacionados tanto a los contaminantes bajo estudio como a los materiales a utilizar, y en el capítulo 3 se presentan los fundamentos básicos de las técnicas de caracterización utilizadas a lo largo del trabajo.

En el capítulo 4 se describe la síntesis del carbón vegetal de partida y se presenta la caracterización del mismo. Además, en dicho capítulo junto con los capítulos 5 y 6 se abordan una serie de modificaciones químicas del carbón vegetal. Específicamente, en el capítulo 4 se presenta la activación con CO₂, proceso ampliamente utilizado a escala industrial y en los capítulos 5 y 6 se presentan compositos magnéticos derivados del carbón, utilizando dos procesos diferentes para sintetizar las partículas magnéticas sobre su superficie. En el capítulo 6, se incorporan también compositos magnéticos basados en arcillas sintéticas para evaluar además el efecto del material soporte en la síntesis y las propiedades magnéticas de los compositos resultantes. En el capítulo 7 se presentan los resultados de los ensayos de remoción de arsénico de agua artificial y aguas naturales provenientes de distintas regiones de la provincia de Buenos Aires, con concentración de arsénico mayores a los valores estipulados por el Código Alimentario Argentino. El capítulo 8 presenta los resultados de ensayos de remoción de paracetamol en aguas artificialmente contaminadas con materiales preseleccionados. Finalmente, en el capítulo 9 se presentan las conclusiones generales donde se recopilan las conclusiones parciales correspondientes a cada capítulo, así como las perspectivas de trabajo a futuro.

Capítulo 2.

Antecedentes

2.1 Contaminantes de interés: arsénico y paracetamol

2.1.1. Arsénico

Como se ha mencionado, salvo casos puntuales de contaminación, el arsénico (As) en agua tiene un origen natural. Las principales fuentes en ambientes naturales son las rocas volcánicas (específicamente sus productos de erosión y cenizas), rocas sedimentarias marinas, depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas. Además, forma parte de más de 250 tipos distintos de minerales, generalmente combinado con azufre y/u otros metales (Alkurdi et al., 2019). Distintos procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida, como reacciones de sorción-desorción y precipitación o disolución de la fase sólida, controlan la movilización de As en el agua (Bundschuh et al., 2010).

En el agua, el arsénico en su forma inorgánica se encuentra disuelto como aniones arsenito y arseniato, con números de oxidación +3 y +5, respectivamente, variando la presencia y proporción de cada uno según las condiciones fisicoquímicas de la matriz. Los factores principales que regulan las concentraciones de los respectivos oxoaniones en el agua son el potencial redox (Eh) y el pH (Akter et al., 2005; Bundschuh et al., 2010). El diagrama de especiación se muestra en la Figura 2.1. Por un lado, el As(III) predominará en los ambientes con bajos potenciales redox (ambientes reductores), mientras que el As(V) es la

especie más importante en ambientes con elevados potenciales redox (ambientes oxidantes). La especie más abundante en Argentina, debido a las características fisicoquímicas de las aguas, es el As(V) (Litter et al., 2019).

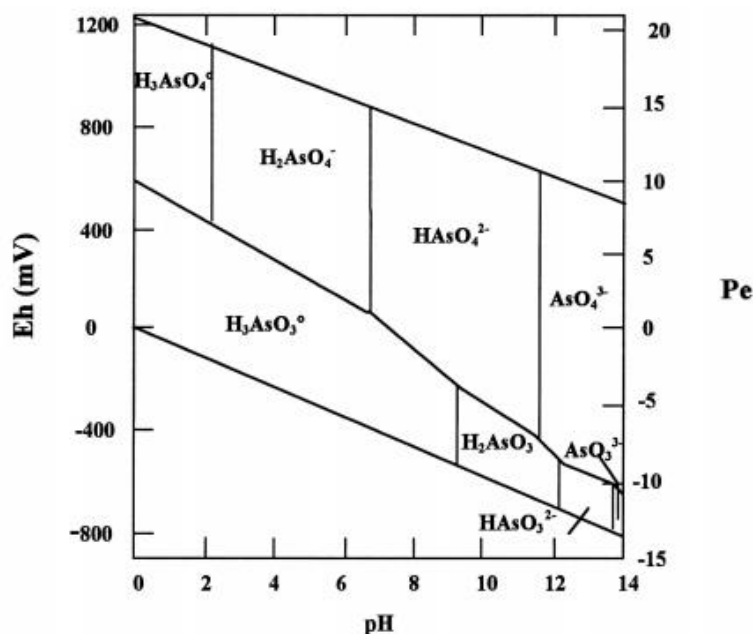


Figura 2.1 Diagrama Eh-pH de las especies acuosas de arsénico en un sistema As-O₂-H₂O a 25 °C y 1 bar de presión total. Tomado de Akter et al. (2005)

Por otra parte, la especiación de arsenito y arseniato está determinada por el pH del medio ya que ambos iones participan en equilibrios ácido-base. Sin embargo, los patrones de disociación son completamente diferentes en ambos casos. En el rango de pH más común en las aguas naturales (6-8), el As(V) se encuentra principalmente en forma de especies aniónicas ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$), mientras que el As(III) existe en su mayoría como especie neutra ($H_3AsO_3^0$) (Figura 2.2). Entonces, el pH es un factor relevante en los ensayos de

remoción, tanto por los efectos en los grupos funcionales superficiales de los materiales como en la especiación del As. De hecho, muchos estudios reportan altas eficiencias de remoción de los materiales a pH bajo (Vithanage et al., 2017; Fan et al., 2018; Niazi et al., 2018; Spessato et al., 2019; Amen et al., 2020;), pero no son las condiciones reales en el caso de aguas naturales. De igual manera, dado que los comportamientos de los iones arsenito y arseniato son distintos, la eficiencia de los materiales en la remoción de As(III) no es la misma que con As(V) (Shaheen et al., 2019).

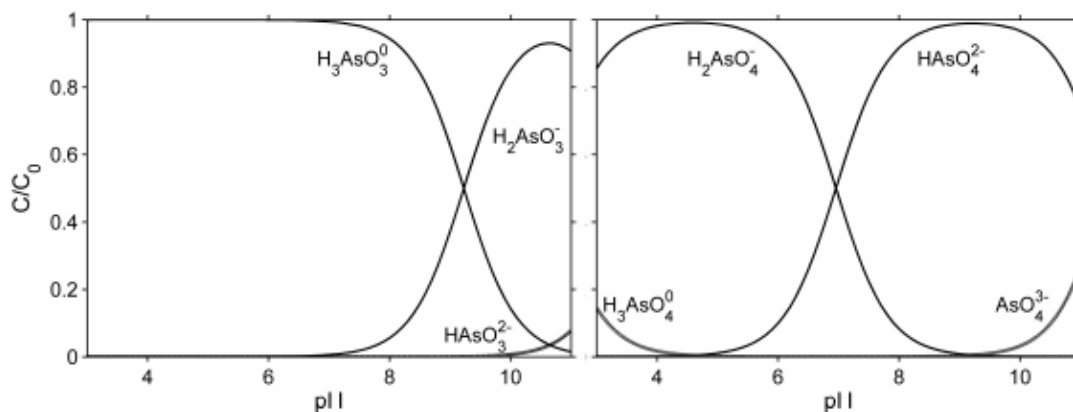


Figura 2.2. Distribución de las especies de arsenito (izquierda) y arseniato (derecha) en función del pH a 25 °C y 1 atmósfera de presión. Tomado de Ugilt Sør (2011).

Además del potencial redox y el pH, la concentración de arsénico en las aguas naturales está controlada por un conjunto complejo de interacciones sólido-líquido con las superficies de los minerales presentes y, en muchos casos, con la materia orgánica (Litter et al., 2010b).

2.1.2. Paracetamol

El paracetamol ($C_8H_9NO_2$), también conocido como acetaminofén o acetaminofeno, es un medicamento con propiedades analgésicas y antipiréticas utilizado principalmente para tratar la fiebre y el dolor generalizado leve y moderado. En Argentina, así como en muchas partes del mundo, es un producto de venta libre y su consumo ha crecido notablemente en los últimos años (Comunicación personal).

El paracetamol se ha detectado en aguas superficiales en muchas partes del mundo, así como otros contaminantes emergentes. En núcleos urbanos, las principales fuentes son los efluentes hospitalarios, de laboratorios y otros centros de salud. En el caso particular de los efluentes hospitalarios, las concentraciones de paracetamol pueden exceder los $150 \mu\text{g L}^{-1}$ (Wu et al., 2012). Los efluentes domiciliarios son, en menor medida, otra fuente de paracetamol. Con respecto a los últimos, se sabe que un 3% del paracetamol que se ingiere no se metaboliza en el cuerpo y es excretado por orina como tal. En aguas naturales de Estados Unidos se han detectado concentraciones de hasta $10 \mu\text{g L}^{-1}$ y en el río Tyne en el Reino Unido se ha detectado hasta $65 \mu\text{g L}^{-1}$. En 2002, un relevamiento realizado en 139 ríos estadounidenses, Kolpin et al. detectó paracetamol en el 25 % de las muestras en una concentración media de $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ (Kolpin et al., 2002). En efluentes europeos se han detectado concentraciones de hasta $6 \mu\text{g L}^{-1}$, mientras que las concentraciones de paracetamol medias reportadas por otros autores fueron de $48-75 \mu\text{g L}^{-1}$ (Han et al., 2006; Gómez et al., 2007).

El paracetamol tiene, debido a su grupo nitrogenado, un $pK_a = 9,8$ (Figura 2.3) y puede presentarse de dos maneras en agua, ya sea de forma neutra o con carga negativa. En

el rango de pH más común en las aguas naturales (6-8), el paracetamol se encuentra como especie neutra.

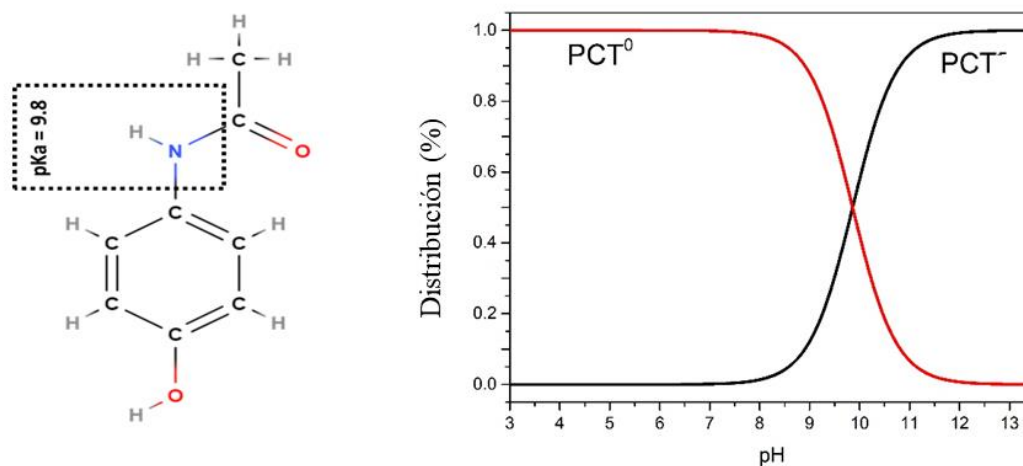


Figura 2.3. Estructura química del paracetamol en 2D (izquierda) y diagrama de especiación en función al pH (derecha).

2.2 Materiales sorbentes

2.2.1 Carbones vegetales

Las tecnologías termoquímicas para convertir biomasa en energía o compuestos químicos son principalmente la combustión, la pirólisis, la gasificación y la licuefacción. El carbón vegetal (*biochar* o *charcoal* en inglés) es el producto sólido principal que se obtiene de la pirólisis. Durante dicho proceso, la lignina, celulosa, hemicelulosa, almidones y demás biomoléculas en la biomasa son degradados térmicamente dando lugar a tres productos principales: el carbón (fracción sólida), aceites o *bio-oil* (compuestos volátiles parcialmente

condensados) y gases no condensables (CO, CO₂, CH₄ y H₂) (Ahmad et al., 2012; Suliman et al., 2016).

En la actualidad, la síntesis y caracterización de carbones vegetales ha cobrado relevancia en el ámbito de la investigación para aplicaciones diversas (Oliveira et al., 2017). Entre estas aplicaciones se destacan su utilización como enmiendas de suelos agrícolas, en mitigación de cambio climático a través del secuestro de carbono, en almacenamiento de energía y en remediación de suelos y aguas, incluyendo el tratamiento de efluentes (Kambo and Dutta, 2015; Oliveira et al., 2017).

El proceso de síntesis de carbón vegetal involucra someter a la biomasa a un tratamiento térmico en ausencia de oxígeno. De acuerdo a las condiciones de operación, específicamente la rampa de calentamiento y el tiempo de residencia, la reacción termoquímica puede ser clasificada en: pirólisis lenta (convencional), pirólisis rápida y *flash* pirólisis (Bahng et al., 2009). La Tabla 2.1 muestra las temperaturas máximas, las rampas de calentamiento y los tiempos de procesamiento típicos de cada una de las pirólisis mencionadas.

Tabla 2.1. Clasificación de las subclases de pirólisis.

	pirólisis lenta	pirólisis rápida	<i>flash</i> pirólisis
Temperatura máxima (°C)	300–700	600–1000	800–1000
Rampa de calentamiento (°C s⁻¹)	0,1–1	10–200	>1000
Tiempo de residencia (s)	300–550	0,5–10	<0,5

Dichos procesos pueden realizarse en diversos reactores o dispositivos (Danish and Ahmad, 2018; González-García, 2018) y controlando diferentes parámetros. Los parámetros definidos en el proceso de pirólisis condicionan las propiedades físicas, químicas y mecánicas del producto obtenido (Kan et al., 2016). Por ejemplo, la temperatura máxima alcanzada impacta en la composición elemental y las relaciones O/C y H/C finales que se correlacionan directamente con la aromaticidad, biodegradabilidad y polaridad del material resultante (Crombie et al., 2013). Es por ello que tanto el tipo de biomasa como las condiciones de operación (temperatura final, rampa de calentamiento, tiempo de residencia) son parámetros de estudio frecuentes (Li et al., 2017) y se someten a optimización en función a las propiedades deseadas del producto final, que se vinculan directamente con la aplicación (Sizmur et al., 2017).

El estudio de la síntesis de carbones vegetales a escala laboratorio tiene un amplio respaldo bibliográfico. Frecuentemente, los métodos tradicionales involucran la utilización de muflas u hornos con atmósfera controlada de N₂ (Cetin et al., 2004; Zhang et al., 2004; Guerrero et al., 2005; Bahng et al., 2009; Nguyen et al., 2010; Kloss et al., 2012; Singh et al., 2010; Chen et al., 2015). Estos dispositivos requieren suministro de gas y electricidad, lo que encarece su uso, además de que la cantidad de producto obtenida es muy pequeña. Existen otro tipo de dispositivos, como los hornos no convencionales, basados en el conocimiento de civilizaciones antiguas, que permiten la producción de carbón vegetal con materiales de bajo costo (Adam, 2009; Schmidt y Taylor, 2014; Sparrevik et al., 2015; Pandit et al., 2017). Particularmente, Schmidt y Taylor diseñaron un dispositivo denominado horno Kon-Tiki que, a diferencia de los hornos usuales de preparación de carbón, prescinde del uso de una

fuerza de energía externa para elevar la temperatura y además permite generar una abundante cantidad de producto, dependiente del tamaño del dispositivo.

Por otro lado, los carbones vegetales suelen ser sometidos a diferentes tipos de modificaciones para mejorar su performance en determinada aplicación (Figura 2.4) (Sizmur et al., 2017; Shakoor et al., 2020). Estas modificaciones pueden realizarse previo a la carbonización (tratamiento de la biomasa), en simultáneo o en un paso posterior a la carbonización. Específicamente, los objetivos de las diferentes modificaciones o tratamientos pueden ser: a) activar el material, que puede implicar incrementar la superficie específica del carbón mediante la creación de una red interconectada de microporos así como modificar y/o incrementar las propiedades superficiales del material (ej.: grupos funcionales) y b) utilizar la superficie como soporte de otro material (o microorganismo) que posea propiedades beneficiosas para dicha aplicación creando así un material compuesto o composito. Para el caso de la remoción de contaminantes, estas modificaciones permiten mejorar la remoción de contaminantes específicos y ampliar la gama de contaminantes a ser removidos.

Los métodos tradicionales de activación de carbones se clasifican en activación física (CO_2 , vapor de agua, mezclas de gases) o química (KOH , ZnCl_2 , H_3PO_4 , etc.). A grandes rasgos, mientras que los métodos de activación física fuerzan al agente a elevadas temperaturas a través de los poros del carbón aumentando la superficie, los métodos químicos exponen al carbón a una solución que oxida la superficie y crea grupos funcionales oxigenados, más reactivos o con mayor afinidad por los iones del medio (Sizmur et al., 2017).

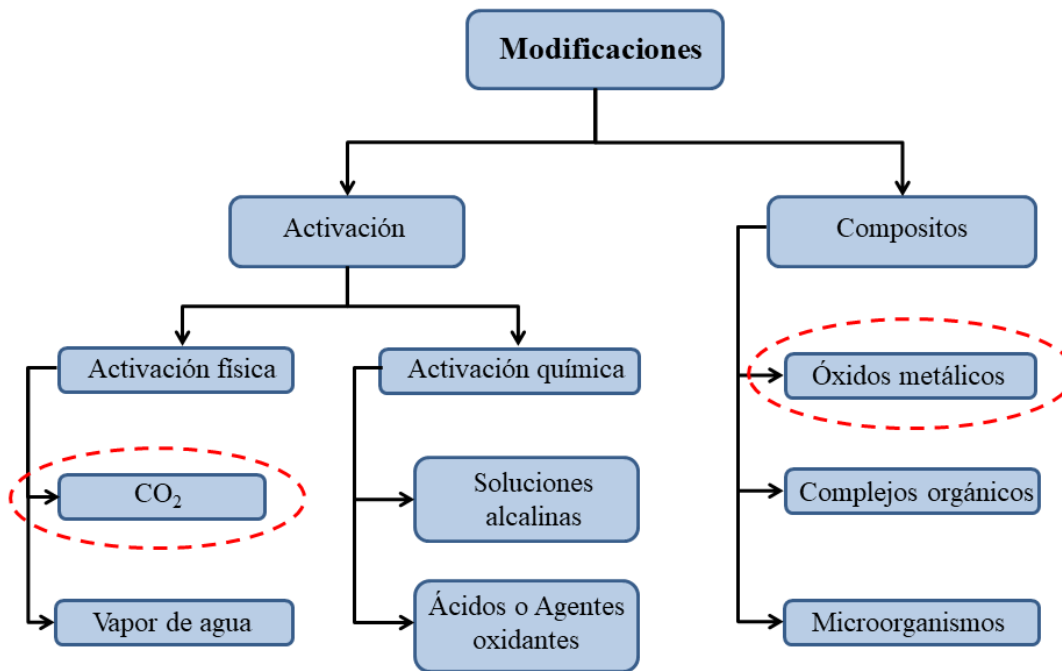


Figura 2.4 Principales modificaciones de los materiales (poscarbonización) reportadas en la literatura. En círculos punteados rojos se remarcan aquellas que se abordarán en esta tesis.

Más recientemente, los compositos basados en carbón y partículas de hierro o compuestos de hierro (óxidos, hidróxidos) han sido propuestos como materiales con potencial para remover diversos contaminantes de aguas (Devi and Saroha, 2014; Cederlund et al., 2016; Saleh et al., 2016; Benis et al., 2020). Esto se debe a que, por un lado, las partículas de óxidos de hierro han demostrado alta efectividad en la remoción de contaminantes de interés como el arsénico (Giles et al., 2011; Aredes et al., 2012; Lata and Samadder, 2016), y su incorporación en una material soporte poroso evita los problemas de aglomeración y oxidación de las partículas aisladas (Zhang et al., 2013). Por otro lado, la

respuesta magnética que dichas partículas le confieren al carbón posibilita la separación del composito de la fase líquida luego del tratamiento del agua, cualquiera sea el contaminante bajo análisis, mediante la aplicación de campos magnéticos externos y sin manipulación directa.

Se han propuesto diversos métodos para sintetizar compositos magnéticos⁴. Sin embargo, la mayoría de las síntesis involucran procesos y equipamiento especializado de laboratorio. Como ejemplo, las síntesis convencionales involucran muflas de laboratorio con atmósfera controlada de N₂ (Yang et al., 2008; Zhang et al., 2013; Reddy y Lee, 2014; Wang et al., 2015); la co-precipitación química en reactores con burbujeo de N₂ (Han et al., 2015) y sistemas de microondas (Yap et al., 2017), entre otros. Para la síntesis de materiales amigables con el ambiente y para evaluar la utilización de tecnologías relativamente sencillas para proveer a poblaciones aisladas de sistemas de tratamiento de aguas, se requiere la realización de una síntesis fácil, con equipamientos relativamente sencillos y de bajo costo energético. La Figura 2.5 resume las dos síntesis de compositos magnéticos que se abordarán en la tesis, siguiendo los lineamientos arriba mencionados.

⁴ De ahora en más, el término composito magnético (particularmente carbón magnético) referirá a los materiales compuestos basados en un soporte carbonoso sobre el cual se han depositado hidróxidos, óxidos o subóxidos de metales de transición que poseen respuesta magnética.

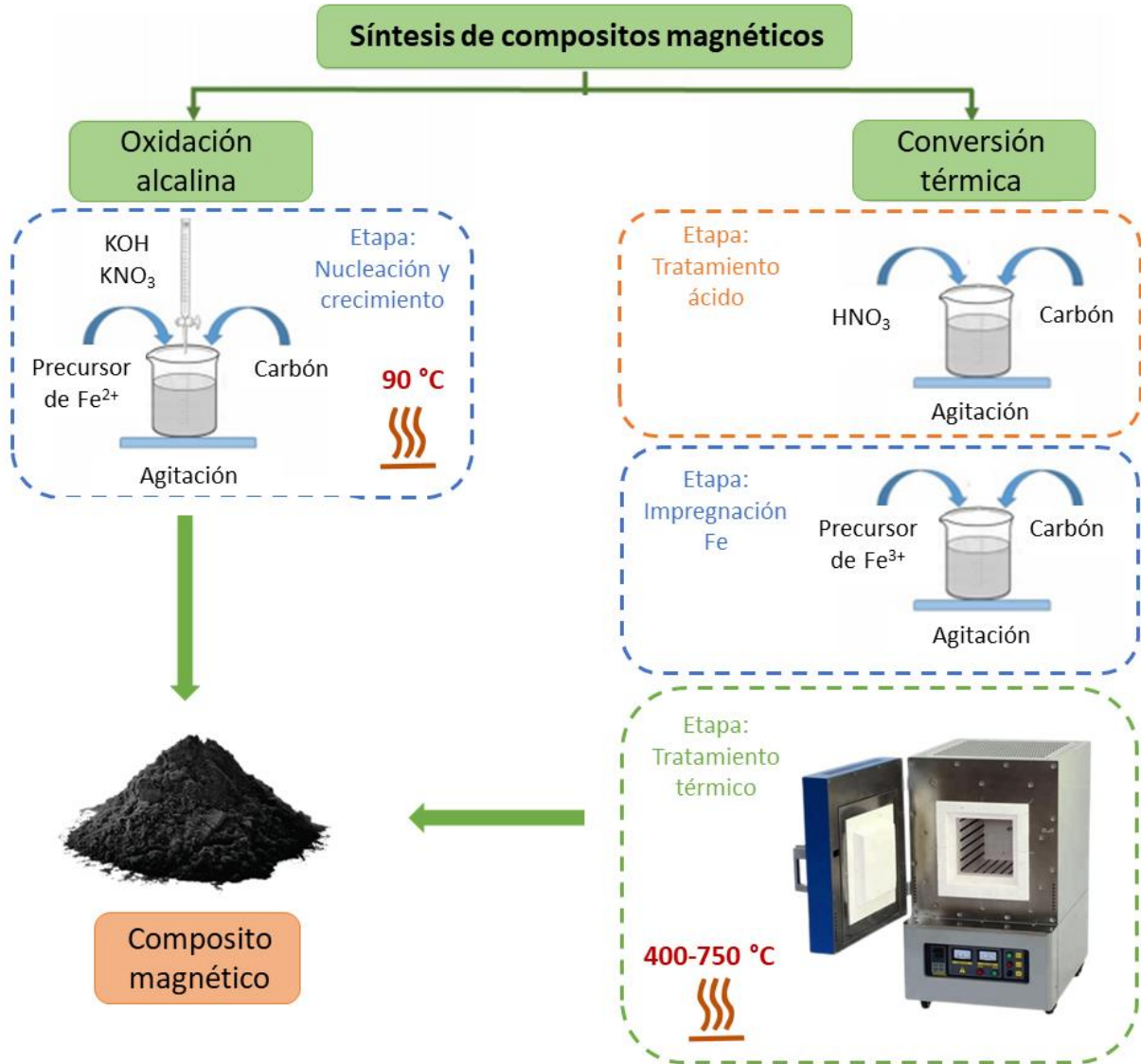


Figura 2.5. Rutas de síntesis de compositos magnéticos utilizadas en esta tesis.

Las tablas a continuación muestran estudios recientes donde se han utilizado carbones activados y compositos magnéticos para la remoción de los contaminantes de interés en este estudio: arsénico (Tabla 2.2) y paracetamol (Tabla 2.3). Se evidencia que se han utilizado

diversos tipos de residuos de biomasa para la síntesis de carbones tales como restos de bambú (Alchouron et al., 2020), rastrojo de maíz y de trigo (He et al., 2018; Zubrik et al., 2018), carozos de aceituna y durazno (Cabrita et al., 2010; García-Mateos et al., 2015), entre otros, y que los resultados son variables en función al material y a las condiciones experimentales.

Tabla 2.2 Recopilación bibliográfica de trabajos recientes que utilizan carbones modificados para remover arsénico de aguas.

Biomasa	Tratamiento	pH	C₀ (mg L⁻¹)	Capacidad (mg g⁻¹)	Referencia
Bambú	-			49,0 As(V)	Alchouron et al. (2020)
	Fe	7	2,5-1000	55,0 As(V)	
	H ₃ PO ₄			90,0 As(V)	
	H ₃ PO ₄ + Fe			85,0 As(V)	
Trigo	Fe	4	10-500	25,6 As(V)	Zubrik et al. (2018)
Maíz	Fe	3	0-150	14,7 As(V)	Fan et al. (2018)
Maíz	Fe	7	0,25-100	6,8 As(V)	He et al. (2018)
Té	Fe	5	2-120	38,0 As(V)	Wen et al. (2017)

Tabla 2.3 Recopilación bibliográfica de trabajos que utilizan carbones derivados de biomasa y carbones modificados para remover paracetamol de aguas.

Biomasa	Tratamiento	pH	C₀ (mg L⁻¹)	Capacidad (mg g⁻¹)	Referencia
Fruto de Jatoba	KOH	3-11 (5)	25-500	356,3	(Spessato et al., 2019)
Fruto de Jatoba	Fe	3-10 (5)	25-500	234,4	(Spessato et al., 2020)
Sacarosa	Vapor KOH	5	45-300	472 514	(Mestre et al., 2015)
Carozo de aceituna	H ₃ PO ₄	-	0,3–10	108-93	(García-Mateos et al., 2015)
Madera	CO ₂	-	41-1300	87,0	(Quesada-Peñate et al., 2012)
Carozo de durazno	K ₂ CO ₃	-	20-180	204,0	(Cabrita et al., 2010)

Cabe destacar que la mayoría de los estudios trabajan con aguas sintéticas (As + agua destilada o paracetamol + agua destilada), con concentraciones muy elevadas del analito (del orden de mg L⁻¹) y muchas veces a pH bajos, donde se suele detectar la mejor remoción para los materiales. Estas condiciones son poco realistas teniendo en cuenta las concentraciones generalmente detectadas en aguas naturales.

En este trabajo se realizarán diferentes procesos de activación/modificación de un carbón vegetal. Se sintetizarán carbones activados físicamente con CO₂ (Capítulo 4) y compositos magnéticos obtenidos por dos métodos de síntesis de partículas magnéticas (Figura 2.5), uno basado en impregnación con sales de hierro y tratamiento térmico, CM400

y CM750 (Capítulo 5), y otro basado en la oxidación alcalina en presencia de nitratos, CVII y CAII (Capítulo 6).

2.2.2 Esmectitas

Los minerales arcillosos, componentes naturales del suelo, se clasifican como filosilicatos ya que presentan estructura laminar, debido al apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos asociado a Si y Al conformando tetraedros y octaedros, respectivamente. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ comparten tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos y forman capas de extensión indefinida de fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. Estas capas tetraédricas (o siloxánicas) se unen a otras octaédricas de óxidos de aluminio $(\text{Al}_2\text{O}_6)^{6-}$. El plano de unión entre ambas capas está formado por los 28 átomos de oxígeno de los tetraedros que no están compartidos con otros tetraedros (oxígenos apicales) y por grupos OH^- de la capa octaédrica, de forma que, en este plano queda un grupo OH^- en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas, una tetraédrica y una octaédrica, y se denominan bilaminares, 1:1 o T:O; o bien por tres capas, dos tetraédricas y una octaédrica, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

En particular, las esmectitas son filosilicatos 2:1. Normalmente, Si^{4+} ocupa los sitios tetraédricos, aunque Al^{3+} y Fe^{3+} suelen ocupar algunos de estos sitios compensando la carga restante con algún elemento alcalino u otro positivo que compense la carga faltante como se

describiré más adelante. Los sitios octaédricos pueden ocuparse por cationes trivalentes (R^{3+}), normalmente Al^{3+} o Fe^{3+} en dos sitios octaédricos, con una vacancia en el tercero; o por cationes divalentes (R^{2+}), normalmente Fe^{2+} , Mg^{2+} o Mn^{2+} en todos los sitios octaédricos. Cuando los cationes mayoritarios en la capa octaédrica son los R^{2+} , se denominan esmectitas trioctaédricas; mientras que cuando los cationes mayoritarios son los R^{3+} , se denominan esmectitas dioctaédricas. La sustitución de un Si^{4+} por un catión R^{3+} en el sitio tetraédrico, la sustitución de R^{3+} o R^{2+} por cationes de menor estado de oxidación y la presencia de vacancias en la capa octaédrica son mecanismos que generan un exceso de carga negativa en las láminas. Así, una de las principales características de las arcillas es la carga neta negativa que presentan.

Las montmorillonitas $((Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O)$ y las beidellitas $((Na,Ca_{0.5})_{0.3}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O)$ son esmectitas dioctaédricas. La diferencia entre ambas radica en dónde presentan la mayor parte de las sustituciones, en la capa tetraédrica u octaédrica. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}). La presencia de cationes inorgánicos interlaminares y su posibilidad de intercambio es lo que posibilita el uso de las esmectitas en aplicaciones tecnológicas, como la remoción de contaminantes del agua. Se entiende por capacidad de intercambio catiónico (CIC) a la magnitud que cuantifica la tendencia de las esmectitas de sorber especies catiónicas de una solución, y se relaciona con la carga de capa (Gamba, 2017). En este sentido, las arcillas, incluidas las esmectitas, han sido utilizadas como sorbentes de una variada gama de contaminantes, incluido el arsénico. La Tabla 2.4 hace un resumen de los estudios en los últimos años para arsénico. En cambio, la utilización de arcillas y arcillas modificadas para la remoción de paracetamol no tiene amplio respaldo bibliográfico. Cabe

destacar el estudio de Chauhan et al. (2020) donde se utilizaron montmorillonitas naturales y modificadas con titanio y se obtuvieron capacidades de 3,9 y 20,8 mg g⁻¹, respectivamente.

Tabla 2.4 Recopilación bibliográfica de trabajos que utilizan arcillas modificadas para remover arsénico de aguas.

Material	Tratamiento	pH	C₀ (mg L⁻¹)	Capacidad (mg g⁻¹)	Referencia
Montmorillonita comercial	Fe	4-8	0,1-25	9,0 As(V)	(Barraqué et al., 2020)
	HDTMA ⁺ + Fe	(4)		7,8 As(V)	
Arcilla natural (Irán)	-	2-9 (3-4)	100-400	86,9 As (V)	(Foroutan et al., 2019)
	Fe(III)			98,7 As (V)	
	Fe/Mn			120,7 As (V)	
Esmectita comercial	-			66,0 As (V)	
	Ti			156,5 As (V)	
Caolinita comercial	Fe	6,2	0,0025-0,05	127,6 As (V)	(Mukhopadhyay et al., 2017)
	-			93,8 As (V)	
	KH ₂ PO ₄			124,4 As (V)	
Montmorillonita (Wyoming)	Fe	4-8 (8)	0,1-12	6,28 As(V)	(Iriel et al., 2020)
Arcilla natural	Calcinada + Fe(II)	7		0,75 As(V)	(Te et al., 2017)
	Calcinada + Fe(III)		0,43 As(V)		
Montmorillonita	Fe	.-		16,58 As(III)	(Ren et al., 2014)
			15,15 As(V)		
Montmorillonita	Fe (III)	6		7,22 As(V)	(Luengo et al., 2011)

En este trabajo se sintetizarán esmectitas: beidellitas con diferentes capacidades de intercambio catiónico y una montmorillonita, y se obtendrán compositos magnéticos a partir de las mismas mediante el método de oxidación alcalina en presencia de nitratos (Capítulo 6).

2.2.3 Alúmina activada

La alúmina activada (Al_2O_3) es un material que se produce a escala industrial en lo que se denomina proceso Bayer. Como materia prima se utiliza la bauxita, un mineral que contiene, según su procedencia geológica, mayoritariamente gibbsita –trihidrato de Al- o bohemita –monohidrato de Al-, arcilla –en general caolinita-, óxidos de Fe, TiO_2 y otros minerales menores. En el proceso Bayer se realiza una digestión de la bauxita con hidróxido de sodio a una temperatura determinada, variable según el tipo de bauxita, de manera tal de formar aluminatos de sodio y de hierro solubles, quedando insolubles todos los demás elementos, incluso la sílice. Luego de un proceso de decantación de los sólidos remanentes, se realiza una precipitación controlada de la solución, primero para eliminar las impurezas de Fe y Si, y luego para obtener el $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado, que se lava sucesivamente para eliminar el sodio remanente. Luego del secado, queda $\text{Al}(\text{OH})_3$ de alta pureza, conocido como Alúmina Bayer. Posteriormente, la calcinación de la Alúmina Bayer genera la pérdida de toda su agua de hidratación y la convierte en alúmina activada.

Las alúminas activadas se denominan genéricamente γ -Alumina, pero dependiendo del tipo de calcinación, dada por el uso que se desea, será el tipo de ordenamiento pseudocristalino. A muy altas temperaturas de calcinación es posible obtener una fase muy

estable, con baja actividad y superficie específica, denominada α -Alúmina. Aquellas que se utilizan para soporte de catalizadores o para filtros, se calcinan a temperaturas relativamente bajas, levemente superiores a 600°C, pues es justo cuando termina de destruirse la estructura de hidróxido y se encuentra lo más activa posible. Otra variante incluye hacer una calcinación tipo *flash*, que consiste en producir un impacto térmico muy alto de manera tal de que el material expulse violentamente el vapor de agua, generando un producto un poco más activo con respecto al que se genera con la calcinación gradual.

Entre los varios usos de la alúmina activada se encuentra su utilización en filtros para remover arsénico. De hecho, la alúmina activada ha sido recomendada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) como el tratamiento disponible más efectivo para abatir el arsénico de aguas (Camacho et al., 2015). Sin embargo, son pocos los estudios científicos que han utilizado la alúmina activada como material adsorbente. Por ejemplo, Majumder (2018) analizó el efecto del pH, de la dosis, del tiempo de contacto y la concentración inicial de As y obtuvo remociones de 93 % de As(V) a pH=6,3, tiempo de contacto de 3,16 h y a una concentración inicial de As(V) de 0,213 mg L⁻¹. En el estudio de Camacho et al. (2015) se prepararon columnas a partir de alúmina activada mediante un proceso sol-gel y se estudió el efecto de diferentes tratamientos del precursor y distintas variables experimentales sobre la capacidad de remoción de As. La máxima capacidad de adsorción de As obtenida para el precursor fue de 5,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ a pH=2, alcanzando valores de 9,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la alúmina activada modificada con nanopartículas de ZnO, independientemente del pH de estudio. Además, detectaron que la mayor capacidad de adsorción del composito no estuvo relacionado con la superficie específica de los materiales. Otro resultado interesante que obtuvieron fue que, para todos los materiales sintetizados, la

eficiencia de remoción de As se incrementó con el incremento de la concentración inicial de As (Camacho et al., 2015).

En este trabajo se utilizará alúmina activada como material de referencia en los ensayos de remoción de arsénico (Capítulo 7). Cabe destacar que no se utilizó alúmina activada comercial sino que se utilizó una alúmina activada casera obtenida a partir de gibbsita comercial (GibbRaw) a la que se le realizó un tratamiento térmico tipo *flash* a 600 °C (GibbFlash). Los detalles de la síntesis y caracterización base de este material de referencia se encuentran en el Anexo 2.2.

Capítulo 3.

Técnicas de caracterización

A continuación, se describen las técnicas de caracterización de rutina empleadas, incluyendo los fundamentos básicos de las mismas, los equipos utilizados, el pretratamiento de las muestras (cuando corresponda) y el procesamiento de datos realizado en cada caso. En técnicas complementarias, se incluyen aquellas que se utilizaron excepcionalmente para algún material en particular. La selección de las técnicas utilizadas responde principalmente al material bajo estudio y a la relevancia en términos de aportes a los objetivos específicos de cada capítulo.

3.1 Técnicas principales

3.1.1 Análisis elemental

Existen diversos instrumentos que proveen información del análisis químico elemental. Un analizador elemental permite conocer la composición elemental de la muestra en términos de C, H, N, S y O, según el equipo. En el análisis, la muestra de masa conocida se combustiona a una temperatura de 950 °C para obtener los gases N₂, CO₂, H₂O y SO₂, bajo atmósfera con oxígeno. Dichos productos de combustión se introducen en un reactor de oxidación/reducción, se separan en una columna y finalmente se analizan con un detector de conductividad térmica de alta sensibilidad que los diferencia. Se emplea helio como gas de acarreo. El porcentaje de cada elemento se calcula, considerando el peso de la muestra, con

diversos métodos de calibración que requieren estándares de alta pureza. En esta tesis, la composición química elemental se cuantificó con un analizador elemental Exeter CE 440 para determinar C, H y N, obteniéndose el O por diferencia de los anteriores. Las muestras se secaron previamente en estufa a 110 °C durante 24 horas.

Asimismo, la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) permite conocer la composición elemental de la muestra y, además, determinar la distribución de los elementos identificados mediante el análisis de la emisión de rayos X característicos. Cuando un haz de electrones con una determinada energía interactúa contra la muestra, pueden ocurrir varios sucesos, entre ellos, que un electrón (primario) expulse un electrón local de los orbitales internos (electrones secundarios). El electrón primario continúa su trayectoria con menor energía y la vacante es ocupada por otro electrón local de un orbital más externo. Esta reestructuración deja al átomo con un excedente de energía que debe ser liberada, siendo una de las opciones la emisión de rayos X. La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental, ya que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el elemento emisor. Utilizando un detector adecuado, es posible asociar cada valor de energía emitida con un elemento químico específico. Para esta técnica se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JCM-6000 Neo Scope. Las muestras se secaron previamente en estufa a 110 °C durante 24 horas y se almacenaron en desecador 30 minutos antes del estudio. Luego se montaron en una plataforma de aluminio con cinta adhesiva de carbono para su análisis.

3.1.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite identificar compuestos cristalinos en un sólido. La muestra es irradiada con una radiación cuasi monocromática utilizando distintos ángulos de incidencia y, para cada ángulo, se determina la intensidad de la radiación difractada. Los picos de difracción observados en el difractograma se pueden asociar a los diferentes planos de difracción de los compuestos cristalinos presentes en la muestra, según la Ley de Bragg:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = \lambda n$$

donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia y λ es la longitud de onda de la radiación incidente y n es un número entero.

A partir del contraste con patrones disponibles en bases de datos cristalográficas, se pueden identificar los compuestos cristalinos presentes.

En esta tesis, se realizó difracción de rayos X con un equipo Philips PW-3710 con radiación Cu-K α ($\lambda=0,154$ nm) a 35 kV y 40 mA. De no indicarse lo contrario, el intervalo de barrido de 2θ varió de 3° a 70° y se mantuvieron las condiciones de paso de $0,04^\circ$ (2θ) y 2 segundos por paso. Las muestras se secaron previamente en estufa a 110°C por 24 horas. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el software X'Pert High Score Plus y la base de datos de la ICDD (Internacional Center of Diffraction Data).

3.1.3 Magnetometría de muestra vibrante

La determinación de diversos parámetros magnéticos se puede llevar a cabo mediante medidas de ciclos de histéresis por magnetometría de muestra vibrante (VSM, por sus siglas

en inglés). La muestra se centra geométricamente entre dos electroimanes, generadores de campos magnéticos externos de intensidad variable, y se la hace vibrar de forma sinusoidal. Se aplica un campo magnético de valor definido y se determina la magnetización de la muestra. Al variar el campo magnético aplicado entre valores prefijados se puede obtener su ciclo de histéresis. A partir del ciclo de histéresis se pueden extraer 4 parámetros: susceptibilidad de alto campo (X_{hf}), magnetización de saturación (M_s), campo coercitivo (H_c) y magnetización de remanencia (M_r). Si a pesar de aplicar un campo relativamente alto al sistema, este no satura, entonces la muestra contiene materiales paramagnéticos. La pendiente que presenta la curva de magnetización en esa región es la denominada susceptibilidad de alto campo. En las muestras con un comportamiento magnético mixto, se debe corregir esta contribución para la obtención de los otros 3 parámetros (M_s , H_c y M_r). La magnetización de saturación es el valor de magnetización que se obtiene para el campo saturante. Este parámetro depende de la concentración de los materiales magnéticos. La magnetización de remanencia es el valor de magnetización cuando el campo aplicado es cero, mientras que el campo coercitivo es el campo necesario para que la magnetización de la muestra sea nula. Cuanto mayor es este parámetro, más dura es la muestra magnéticamente hablando (Evans and Heller, 2003)].

En esta tesis, la magnetización de saturación (M_s), campo coercitivo (H_c), magnetización de la remanencia (M_r) y susceptibilidad de alto campo (χ_{hifi}) fueron extraídos de ciclos de histéresis tomados con un magnetómetro de muestra vibrante (LakeShore 7404), utilizando un campo magnético externo entre $-1,9$ T y $1,9$ T. Las muestras se soportaron en un portamuestras diamagnético con respuesta magnética despreciable.

3.1.4 Análisis hiperfino: espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer permite estudiar las interacciones hiperfinas de un núcleo sonda presente en la muestra con su entorno. Uno de los elementos más estudiados mediante espectroscopia Mössbauer es el hierro. La técnica está basada en la absorción resonante libre de retroceso de radiación gama por parte de un núcleo. Cuando el núcleo absorbente, Fe en este caso, forma parte de un cristal, su interacción con el entorno le provoca modificaciones de los niveles nucleares. En un espectrómetro convencional, la muestra en estudio se coloca frente a una fuente radioactiva ($^{57}\text{CoRh}$ para el caso de estudios de Fe) acoplada a un dispositivo que permite moverla a velocidad o aceleración constante. Por efecto Doppler, la muestra recibe radiación gama de longitud de onda (energía) levemente diferentes. Cuando la energía recibida coincide con la de alguno de sus niveles, se produce la absorción resonante libre de retroceso. Al variar la velocidad de la fuente, y así la energía que recibe la muestra, se obtiene el espectro Mössbauer de la muestra, a partir del cual se pueden determinar los parámetros hiperfinos de los entornos de Fe en la misma. Entre los parámetros hiperfinos obtenidos del análisis de un espectro Mössbauer se encuentran: el corrimiento isométrico (δ), el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) o corrimiento cuadrupolar (ϵ) y el campo magnético hiperfino (H).

El corrimiento isomérico está asociado con la interacción coulombiana existente entre el núcleo y los electrones de la capa *s*. Una de las informaciones más relevantes que brinda el corrimiento isomérico es el estado de oxidación del átomo del núcleo en cuestión. En el caso del Fe, el Fe^{2+} presenta un mayor apantallamiento de los electrones *s* que el Fe^{3+} , y como resultado presenta un corrimiento isomérico mayor que el Fe^{3+} . Acorde a la bibliografía,

cuando el corrimiento isomérico es menor a $0,75 \text{ mm s}^{-1}$, el Fe se encuentra como Fe^{3+} , mientras que si son mayores se encuentra como Fe^{2+} .

El desdoblamiento cuadrupolar se produce por la interacción del momento cuadrupolar nuclear con un gradiente de campo eléctrico no nulo en el sitio de la sonda. Este gradiente se origina debido a que los vecinos se ubican en una red cristalina no cúbica y a la distribución de carga no simétrica de los electrones de valencia. Así, cuando el ion Fe en un cristal interactúa electrostáticamente con sus vecinos, modifica los estados energéticos por interacción coulombiana y, cuando la red no es cúbica, se produce el desdoblamiento de los niveles de energía nucleares. Como resultado, el espectro Mössbauer mostrará un doblete. Por otro lado, al producirse la interacción entre el momento dipolar magnético del núcleo y un campo magnético local o aplicado se producirá el desdoblamiento magnético de los niveles nucleares. En el caso del Fe, se produce un desdoblamiento del nivel p y del d que en el espectro Mössbauer se observa como un sexteto. La presencia simultánea de interacciones cuadrupolares y magnéticas da como resultado espectros relativamente complejos. Cuando el desdoblamiento cuadrupolar es pequeño comparado con el desdoblamiento magnético, el primero se considera como una perturbación de primer orden de la interacción magnética y se denomina corrimiento cuadrupolar, ϵ .

A partir del ajuste a los espectros Mössbauer puede realizarse un análisis cualitativo y cuantitativo de los mismos. El primero consta en determinar las fases de Fe presentes en la muestra y el segundo en determinar el área espectral relativa (%) de cada una de las fases. El análisis cualitativo se lleva a cabo comparando los parámetros hiperfinos de los sitios propuestos con aquellos de minerales de referencia (Murad y Cashion, 2004). Asimismo, con

una metodología basada en los espectros Mössbauer se puede estimar la concentración de Fe en las muestras, sin necesidad de digerir las mismas, aunque con una menor precisión que las técnicas químicas convencionales (Montes et al., 2016).

En esta tesis, se utilizó espectroscopia Mössbauer de transmisión en configuración convencional (512 canales), con una fuente de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (actividad nominal de 5 mCi) movida a aceleración constante. Todas las muestras fueron colocadas en un contenedor plástico con forma de disco, utilizando una masa de alrededor de 100 mg, quedando un espesor lo suficientemente fino para minimizar la absorción no resonante y lo suficientemente grueso para que haya una cantidad suficiente de átomos resonantes. La calibración fue realizada a partir del espectro Mössbauer obtenido para una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de 12 μm de espesor, refiriendo el corrimiento isomérico a este estándar. Los espectros se midieron a temperatura ambiente en un intervalo de velocidad de -12 a 12 mm s^{-1} . Los espectros se analizaron numéricamente usando un programa que admite distribuciones tanto de los campos magnéticos hiperfinos como de los desdoblamientos cuadrupolares (Lagarec y Rancourt, 1998).

3.1.5 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) permite observar, de manera directa, la morfología y macro-meso porosidad de los sólidos, es decir, parte de sus aspectos texturales. En esta técnica, un haz de electrones en vacío provoca la excitación de electrones secundarios en la muestra, los cuales envían señales que son captadas como una imagen. Los detalles dependen de la magnificación utilizada. En esta

tesis, se realizó microscopía electrónica de barrido con un equipo JEOL JCM-6000 Neo Scope. Las muestras fueron previamente secadas en estufa a 110 °C durante 24 horas y almacenadas en desecador 30 minutos antes del estudio. Las muestras se montaron en una plataforma de aluminio con cinta adhesiva de carbono para su análisis.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) permite observar la morfología de porciones muy pequeñas de los sólidos, alcanzando escalas nanométricas. Al igual que en el SEM, se irradia una muestra delgada con un haz de electrones. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes. Se realizó microscopía electrónica de transmisión con un equipo CM200 (Philips). Las imágenes de campo claro se tomaron a 200 kV con una cámara Gatan Orius CCD. Para ellos se realizó una suspensión de la muestra en isopropanol y se dejó secar sobre un portamuestras (Film de carbono soportado en níquel EMR Formvar, malla 400).

3.1.6 Isotermas de sorción de nitrógeno

La textura porosa de los sólidos puede estudiarse mediante el complemento de diversas técnicas como por ejemplo porosimetría de mercurio, adsorción física, microscopía electrónica, etc. Cada una de ellas permite el estudio de la porosidad en un intervalo de tamaños determinado teniendo en cuenta que, según la IUPAC, los poros se clasifican en: microporos (diámetro < 2 nm), mesoporos (diámetros entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetros > 50 nm).

En particular, la fisisorción de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la microporosidad de sólidos de todo tipo. Mediante la isoterma de N₂ se obtiene información de poros desde 3,5 nm hasta 400 nm. Esta técnica da información sobre el volumen de nitrógeno intruído en función a la presión aplicada. A partir del adecuado análisis de las isotermas de sorción y la aplicación de determinados modelos, se puede calcular el volumen de microporos de una muestra sólida, así como la superficie específica y la distribución de tamaño de poros.

En lo que respecta al análisis de la superficie específica, el método de Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T) es el más utilizado. La teoría de este método es una simplificación de un modelo de fisisorción que asume que las moléculas de adsorbente se anclan al azar en la superficie que tiene sitios energéticamente equivalentes, que la probabilidad de ocupación de un sitio no depende de la ocupación de sitios vecinos y que no hay interacciones laterales con las moléculas vecinas. Bajo estas condiciones, la superficie específica A_{BET} (m² g⁻¹) se determina según:

$$A_{BET} = \frac{n_m L \sigma_m}{m}$$

donde, n_m es la capacidad específica de la monocapa obtenida del tramo lineal de la isoterma de adsorción, L es la constante de Avogadro, σ_m es la sección transversal de la molécula de nitrógeno y m es la masa de muestra introducida.

Una limitación de esta aproximación es que, dada la naturaleza artificial de este modelo, la aplicación de la ecuación BET suele quedar acotada a una porción pequeña de la isoterma de nitrógeno ($P/P_o = 0,05 - 0,30$), muchas veces difícil de delimitar en cierto tipo de materiales, como lo son los materiales microporosos. Diversas modificaciones del método

permiten su aplicación a rangos variables, aunque también se recomienda complementar la caracterización con otros gases más representativos como el argón (Ar) o el CO₂ (Thommes et al., 2015). A pesar de las limitaciones, este modelo está muy difundido ya que su aplicación es relativamente sencilla y no requiere, necesariamente, del uso de softwares comerciales (usualmente en posesión de quienes operan los equipos). De esta manera se pueden hacer comparaciones en términos relativos entre materiales⁵.

En lo que respecta al volumen de microporos de una muestra carbonosa, su cuantificación resulta uno de los puntos más conflictivos según la literatura relevada. Esto se debe a que, por un lado, la microporosidad constituye más del 90% de la porosidad de un carbón; por otro lado, dependiendo de la distribución de la porosidad de carbones, los diferentes métodos que permiten el cálculo de los volúmenes de microporos dan resultados dispares. Según Martín Martínez (1990), las aproximaciones propuestas en la literatura se pueden clasificar en tres grupos: los métodos basados en la teoría de Polanyi-Dubinin, los métodos basados en la comparación con patrones y los métodos de sustracción de isothermas.

La ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) pertenece al primer grupo (Dubinin, 1989) y se basa en la teoría del volumen de llenado de los microporos de Polanyi-Dubinin. La ecuación DR proporciona resultados suficientemente fiables para ser aplicada

⁵ Cabe mencionar que en la actualidad se ha popularizado la aplicación de otros modelos basados en simulaciones moleculares como el método NLDFT (*non-local density functional theory*) o QSDFT (*quenched solid density functional theory*) (Cychosz y Thommes, 2018). Permiten acoplar la información provista por isothermas de distintos adsorbentes (N₂, CO₂, Ar), abarcando un mayor rango de tamaño de poros e incluso alcanzando los denominados ultramicroporos. De la aplicación de este modelo se puede extraer la distribución de tamaño de poros utilizando las dos ramas de las isothermas, la superficie específica (S_{NLDFT}), el volumen de microporos ($V_{\mu, \text{NLDFT}}$) y el volumen total de poros ($V_{\text{T, NLDFT}}$). La limitación operacional de este tipo de aproximaciones es que requieren de la utilización de *softwares* comerciales.

directamente a los datos experimentales obtenidos a partir de las isothermas de adsorción. Las modificaciones propuestas en la bibliografía no mejoran sustancialmente los resultados obtenidos, y son generalmente mucho más laboriosas en su aplicación.

Por otra parte, se ha postulado un método para calcular tamaños medios de los microporos de los carbones a partir de la ecuación de DR. El tamaño de poro se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$L_0(nm) = \frac{10,8}{E_0 - 11,4}$$

donde E_0 (kJ mol^{-1}) es la energía de adsorción característica derivada de la aplicación del método DR a las isothermas de nitrógeno (Stoeckli et al., 2000).

Una vez obtenido el volumen de microporos por el método seleccionado, y aproximando el volumen total (V_T) al volumen obtenido por la regla de Gurvich a $P/P_0 = 0,97$, se puede obtener por diferencia el volumen de mesoporos (V_{MESO}).

En esta tesis, las isothermas de sorción de N_2 se obtuvieron con un equipo Micromeritics ASAP 2020 a -196 °C K y las de CO_2 , cuando fue posible, con el mismo instrumento a 0 °C. Previamente, las muestras se secaron en vacío a 200 °C toda la noche.

3.1.7 Área total superficial por adsorción de vapor de agua (TSSA)

La utilización del N_2 como adsorbato para el análisis de la superficie específica de las arcillas tiene limitaciones y arroja valores inferiores a los esperados. Este fenómeno se debe a que las moléculas de agua en el espacio interlaminar, que hidratan los cationes de la intercapa, impiden que el N_2 , una molécula no polar, se adsorba en esta superficie. Esto da

como resultado que la adsorción con N₂ únicamente cuantifique la superficie externa de las partículas. Entonces, para obtener una medida más representativa del área total superficial (TSSA, por sus siglas en inglés) es necesario utilizar una molécula de prueba que sea adsorbida en el espacio interlaminar del mineral y que forme una monocapa. En esta tesis, se utilizó la adsorción de vapor de H₂O. Para ello, se pesó 1 g del material, previamente secada en estufa a 60 °C y se colocó en un pesafiltros de vidrio. La muestra se llevó a un desecador con una humedad controlada (47%, KSCN) y su aumento de peso fue registrado diariamente hasta su estabilización. Dependiendo de la muestra, el equilibrio puede alcanzarse en 7 o 10 días. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado. La determinación de la TSSA (m² g⁻¹) se realizó según la ecuación:

$$TSSA = \frac{g_{H_2O}}{m} \frac{L}{M_{H_2O}} A_{H_2O} 10^{-18}$$

donde g_{H_2O} es la diferencia de pesos registrada, m es la masa de muestra introducida, L es la constante de Avogadro, M_{H_2O} es el peso molecular del agua y A_{H_2O} es el área que ocupa una molécula de agua.

3.2 Técnicas complementarias

3.2.1 Espectroscopia de transmisión de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se emplea en la caracterización de diferentes compuestos para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras. Se basa en la detección de la energía absorbida en los

movimientos vibracionales que la radiación infrarroja (IR) provoca en las moléculas con las que interacciona, tanto en vibraciones relacionadas con variaciones lineales de distancias interatómicas o interfuncionales o de grupos, como en lo referente a vibraciones asociadas a las variaciones angulares de dichas uniones. La frecuencia vibracional de un enlace depende del entorno inmediato del mismo, es decir, del grupo funcional en el que se encuentra. Existen tablas donde se registran estas frecuencias características para cada enlace en cada grupo posible, por lo tanto, es posible hacer un estudio estructural y analítico de una molécula. En esta tesis se utilizó un espectrómetro FT-IR (IFS 66 V/S, Bruker) en la región media del IR, $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Las muestras se prepararon mezclando los materiales con KBr y haciendo una pastilla con una prensa hidráulica manual. Dicha pastilla se midió en condiciones de transmisión.

3.2.2 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica permite detectar elementos presentes en la superficie del material, cuantificarlos y en casos particulares, con los estudios adecuados, se puede obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de los elementos identificados. En esta tesis, se utilizó con un equipo Thermo Scientific Nexsa con una fuente monocromática de rayos X Al K α ($E = 1486,6 \text{ eV}$), con una resolución de $400 \mu\text{m}$ y bajo modo de analizador de energías contante. El espectro de reconocimiento (LR-XPS) se realizó a 200 eV , mientras que el espectro de alta resolución (HR-XPS) se realizó a 50 eV (energía de paso $0,100 \text{ eV}$). Los espectros fueron ajustados con un *software* específico y la identificación/asociación a compuestos fue hecho a partir de los datos de compuestos conocidos.

3.2.3 Porosimetría por intrusión de mercurio

La porosimetría por intrusión de mercurio (PIM) es una técnica de análisis textural de sólidos, que permite caracterizar el rango de meso-macroporos arrancando aproximadamente desde 6-7 nm de diámetro de poro y pudiendo cubrir hasta 100 μm con equipos diseñados para tal fin, por lo que cubre parcialmente la zona de mesoporos y se extiende hasta los super macroporos. Está basada en la intrusión de mercurio (un material que no “moja” la superficie de un sólido) en su estructura porosa mediante la aplicación de presión isostática. Esta técnica informa el volumen de mercurio introducido en los poros en función a la presión aplicada. Estos datos se vuelcan en una curva de volumen acumulado de mercurio en función del tamaño de poro, que se obtiene automáticamente de la aplicación de la ecuación de Washburn que relaciona la presión y el radio de poro según:

$$r = \frac{2\gamma\cos\theta}{P_c}$$

donde r es el radio de poro (asumiendo poros de geometría cilíndrica), γ es la tensión superficial del mercurio puro (480 dyne cm^{-1}), θ es el ángulo de contacto del mercurio con la muestra (140°) y P_c es la presión corregida [kPa].

Los volúmenes de meso (7 nm - 50 nm) y macroporos (50 nm - 100000 nm) se obtienen directamente de dicha curva.

La aplicación de la primera derivada a los datos de volumen acumulado de mercurio (DV/Dr) permite obtener el gráfico de la distribución de tamaño de poros en formato Gaussiano. El análisis de estas curvas permite conocer las modas de distribución de poros, y si la distribución de los tamaños estadísticamente más importante es estrecha o amplia, lo

que podría predecir la entrada o no de una molécula a un poro determinado y la posible selectividad de un material poroso para cumplir una función determinada. Una limitación de la técnica es que no cubre completamente el rango de mesoporos, dejando excluidos aquellos entre 2 nm y 7 nm, y no da cuenta de la microporosidad, por lo que debe complementarse con otras técnicas como las isothermas de sorción de nitrógeno.

En esta tesis, se utilizó un porosímetro Pascal - Thermo Fisher Modulo 440 y Modulo 140. Las muestras se secaron previamente en estufa a 110 °C por 24 horas.

3.2.4 Potencial zeta

Una manera de estimar la carga neta superficial de un material es midiendo el potencial zeta de una suspensión. Cuando una partícula coloidal, como las arcillas, se suspende en agua, se forma una capa de contraiones (iones de carga opuesta a la de la partícula) llamada capa de Stern, donde el potencial eléctrico decae linealmente con la distancia; fuera de esta capa, en lo que se denomina capa difusa, hay distintas composiciones de co-iones (iones de carga igual a la de la partícula) y el decaimiento del potencial eléctrico con la distancia es exponencial. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución (Tschapek et al., 1989). El potencial en el plano donde se unen la capa difusa y la de Stern se conoce como potencial zeta y es de especial importancia ya que puede ser estimado de manera muy simple a partir de medidas de microelectroforesis, potencial de difusión o potencial de *streaming* y otorga información sobre la distribución de los iones en la interfase sólido/líquido, e indirectamente, sobre la carga superficial del material (Gamba, 2017).

Las medidas de potencial zeta basadas en la técnica de microelectroforesis, consisten en someter a una suspensión a la acción de un campo eléctrico; como consecuencia, las partículas migran en el campo y su velocidad y sentido están relacionados con su potencial zeta a través de la ecuación de Helmholtz–Smoluchowski (Hunter, 1981). Para las medidas se prepararon suspensiones dispersando 40 mg de muestra en una solución 1 mM de KCl. Se utilizó un analizador de potencial zeta Zeta Plus (Zeta Potential, Brookhaven Instruments Corporation), en el rango de pH de 3-11. Los valores de pH fueron ajustados con soluciones de HCl y KOH.

3.2.5 Punto de carga cero

El punto de carga cero (pH_{PZC}) indica el pH al cual la carga neta superficial es cero. Da un indicio de la carga superficial que un material tendrá a un determinado pH: cuando el pH del medio sea menor al pH_{PZC} , el material tendrá carga superficial positiva; cuando el pH del medio sea mayor al pH_{PZC} , el material tendrá carga superficial negativa. Hay diversos métodos para obtener este dato. En esta tesis se determinó según el método de Carrott et al. (Carrott et al., 2001). Para ello, 15 mg de material se pusieron en contacto con 15 mL de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, se burbujeó con N_2 por 2 minutos, se selló y se agitó magnéticamente. Se registró el pH inicial de la solución y, luego de 48 h de agitación, se filtró la suspensión y se midió el pH de equilibrio.

3.2.6 Poder calorífico

Se define el poder calorífico de una sustancia o combustible como la cantidad de calor que se genera, por kilogramo o metro cúbico de esa sustancia, al oxidarse de forma completa. El poder calorífico del carbón vegetal oscila entre 29000 y 35000 kJ kg⁻¹, y es muy superior al de la madera, que oscila entre 12 000 y 21 000 kJ kg⁻¹. La estimación del poder calorífico se realizó en un 6200 Isoperibolic Calorimeter (Parr) para determinar la entalpía de combustión de la biomasa (madera de eucalipto) y el carbón obtenido (CV). Para ello, se pesaron las muestras (entre 0,6 y 0,9 g, respectivamente) y se registró la variación de la temperatura durante el calentamiento en una atmósfera con exceso de oxígeno. La medición se realizó con una resolución de 0,0001°C en el rango de 20 °C a 40 °C.

Capítulo 4.

Síntesis de carbón vegetal y activación física con CO₂

4.1 Introducción

Como se ha mencionado en los antecedentes, tanto la pirólisis de biomasa como la activación del carbón vegetal resultante requieren de equipamientos específicos, que pueden ser en algunos casos sofisticados y costosos, lo que limita su utilización para generar materiales adsorbentes en determinadas regiones. En este capítulo se utilizó un horno de equipamiento y uso simple, denominado Kon-Tiki, para carbonizar residuos de madera de eucalipto localmente disponibles. Además, teniendo en cuenta que la activación del carbón con ácidos o bases fuertes puede ser costosa a gran escala, además de presentar el problema ambiental asociado a la disposición final del agente, se utilizó un proceso de activación física con CO₂, debido a la inocuidad del mismo en comparación con la activación química, considerando además que muchos estudios reportan una mejoría en las propiedades texturales en carbones derivados de biomasa activados con CO₂ (Rodríguez-Reinoso et al., 1995; Zhang et al., 2004; Cotoruelo et al., 2007; Al Bahri et al., 2016; Pallarés et al., 2018).

Los objetivos específicos de este capítulo son:

- 1) Sintetizar carbón vegetal mediante un horno no convencional utilizando biomasa de desecho local.

- 2) Estudiar la reproducibilidad del método de síntesis a partir de la realización de tres carbonizaciones independientes y mediante el estudio de diversas propiedades de los materiales obtenidos.
- 3) Estudiar el efecto del tiempo de activación con CO₂ sobre las propiedades texturales del carbón vegetal obtenido.
- 4) Evaluar la capacidad del carbón vegetal de remover contaminantes de fase acuosa utilizando paracetamol y arsénico, de manera tal de determinar la necesidad de hacer tratamientos o modificaciones a dicho material.

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Síntesis de carbón vegetal

Se colectaron restos de poda de *Eucaliptus sp.* en uno de los predios de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (Gonnet, Argentina). La biomasa se convirtió en carbón utilizando un horno Kon-Tiki, en este caso un dispositivo metálico abierto y de sección cónica ($d_1 = 52$ cm, $d_2 = 65$ cm y altura $h = 23$ cm), mostrado en la Figura 4.1. No se realizó ningún tratamiento previo de la biomasa. En cada síntesis, el horno fue alimentado con 6,0 kg de ramas de eucalipto siguiendo el procedimiento que se describe a continuación y se esquematiza en la Figura 4.1:

1. Colectar la biomasa

- Seleccionar ramas de diámetro menor a 4 cm.
- Cortar las ramas de un largo inferior al diámetro del horno.

2. Encender el fuego

- Colocar dos hojas de diario arrugadas en el centro del horno.
- Seleccionar ramas pequeñas y delgadas y formar una pirámide, rodeando el papel de diario.
- Encender el papel de diario con un fósforo.

3. Alimentar el horno

- Agregar una capa de ramas paralelas cuando la pirámide colapsa.
- Agregar nuevas capas de ramas perpendiculares entre ellas a medida que se observa la aparición de cenizas en la superficie. Se debe observar una llama naranja, sin desprendimiento de humo.
- Repetir este procedimiento, alternando la dirección de las capas de ramas.

4. Apagar el fuego.

- Agregar agua destilada hasta inundar el carbón.

5. Secar el carbón

- Filtrar el carbón con una malla tipo mosquitero para escurrir el agua agregada y colocarlo en una bandeja.
- Secar el carbón a 110 °C por 24 horas.

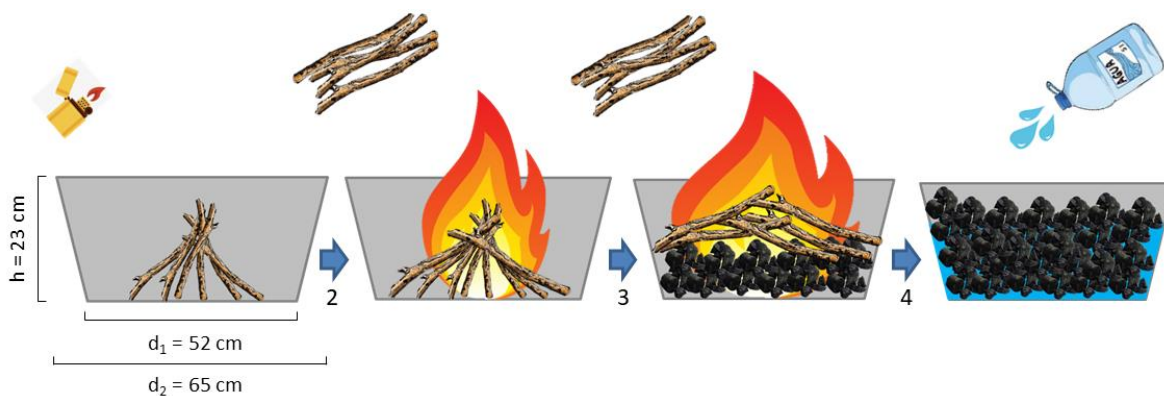


Figura 4.1 Esquema del proceso de carbonización realizado con el horno Kon-Tiki. El paso 2 corresponde al encendido de la biomasa, el 3 a la alimentación del horno a través del agregado de nueva biomasa y el 4 al apagado del fuego mediante el agregado de agua destilada.

El carbón seco se molió con un molino a bolas casero. Para ello se utilizó un contenedor plástico de 10 kg y 25 esferas cerámicas de 3 cm de diámetro. Luego de 15 minutos de molienda, se tamizó con tamices malla 30 y 60 (ASTM) para obtener partículas de tamaño entre 250 y 600 μm . Este proceso de molienda y tamizado se realizó repetidas veces, reincorporando a la molienda el material retenido en el tamiz 60. El rendimiento del proceso de carbonización fue calculado según:

$$Y(\%) = \frac{m}{m_o} 100 \quad (4.1)$$

donde m es el peso seco del carbón secado por 24 horas a 110 $^{\circ}\text{C}$ y m_o es el peso de las ramas de eucalipto como fueron colectadas.

Se utilizó una termocupla tipo K (Níquel-Cromo/Níquel-Aluminio, llamadas también de Cromel-Alumel y que pueden ser utilizadas para monitorear temperaturas hasta 1200 $^{\circ}\text{C}$),

envainada en un tubo de alúmina y unida a un pirómetro para registrar la máxima temperatura de pirólisis.

4.2.2 Reproducibilidad del método de síntesis

Para estudiar la reproducibilidad del método de síntesis, se realizaron tres carbonizaciones de biomasa de eucalipto independientes. A los tres productos obtenidos (CV02, CV03 y CV04) se los caracterizó con análisis elemental, análisis proximal e isothermas de sorción de nitrógeno, de manera tal de evaluar la variabilidad en las propiedades y la reproducibilidad de la síntesis.

4.2.3 Activación del carbón vegetal con CO₂

La activación física con CO₂ del carbón a escala de laboratorio se llevó cabo en un tubo de cuarzo sellado (diámetro: 3,5 cm; largo: 100 cm) contenido en un horno horizontal de laboratorio (Figura 4.2). Se colocaron 0,5 gramos de carbón vegetal (muestra compuesta de las 3 síntesis independientes) en un bote de cuarzo centrado en el reactor y se sellaron los extremos del tubo de cuarzo. Antes de comenzar, se purgó el sistema por 1 hora con N₂ (100 mL min⁻¹) para excluir el O₂ remanente. Luego se procedió a encender el horno (T_f = 900 °C; rampa = 5 °C min⁻¹; meseta = 1 hora). Una vez completado el programa de calentamiento, se reemplazó manualmente el N₂ por CO₂ (25 mL min⁻¹) y se mantuvo durante un tiempo predeterminado *t*. Finalmente, se apagó el horno y se dejó enfriar la muestra bajo N₂ (100 mL min⁻¹). Los tiempos de activación *t*, ensayados fueron 15, 30 y 60 minutos, obteniéndose los materiales CV15, CV30 y CV60, respectivamente. Se sintetizó un material de referencia

denominado CV0 que no se expuso a CO_2 luego de la hora a 900°C , para evaluar el efecto aislado de la temperatura. Cabe aclarar que independientemente del tiempo de activación, todas las muestras se dejaron enfriar en atmósfera inerte y se removieron del horno a la misma hora el día siguiente, por lo que la duración total del tratamiento de activación fue la misma para todos los materiales.

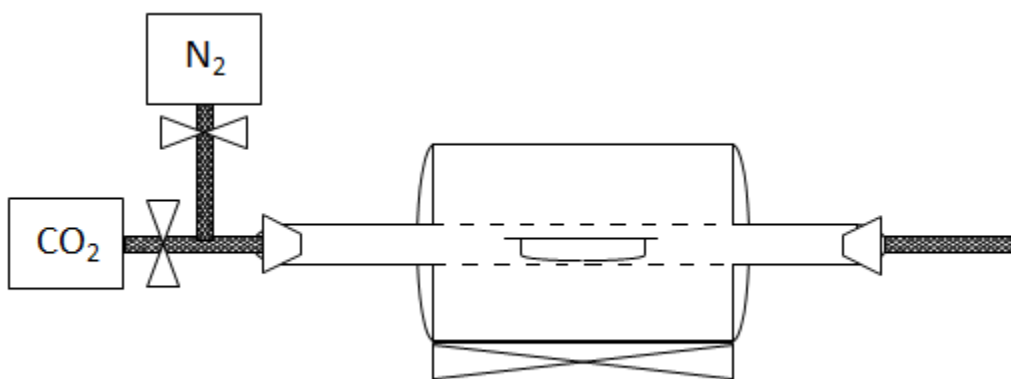


Figura 4.2 Esquema del horno horizontal de laboratorio donde se llevó a cabo la activación física con CO_2 .

4.2.4 Caracterización de los materiales

Los materiales sintetizados se caracterizaron tanto composicional como estructuralmente con un analizador elemental, isotermas de adsorción, DRX y SEM-EDX, PIM, entalpías de combustión y punto de carga cero (pH_{PZC}), con las metodologías descriptas en el Capítulo 3.

4.2.5 Ensayos exploratorios de remoción de contaminantes

Para estudiar la potencialidad de los materiales de remover contaminantes del agua, se realizó un ensayo exploratorio de adsorción individual de paracetamol y arsénico, presente como anión arsenito o arseniato, en condiciones *batch*. Las condiciones del ensayo fueron: 24 horas de tiempo de contacto, relación sólido/líquido 5 g L⁻¹ y a temperatura ambiente (25 °C), al pH de la solución conteniendo el contaminante. Se determinó tanto el porcentaje de remoción de los contaminantes (%) como la capacidad de adsorción Q (mg g⁻¹), según las ecuaciones 4.2 y 4.3, respectivamente:

$$\text{Remoción (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} 100 \quad (4.2)$$

$$Q = \frac{(C_i - C_f)}{W} V \quad (4.3)$$

donde C_i es la concentración inicial (mg L⁻¹) y C_f es la concentración final (mg L⁻¹) del contaminante, V es el volumen (L) de solución y W es el peso (g) del material utilizado para el ensayo.

Los experimentos de remoción de los contaminantes mencionados se realizaron por triplicado, utilizando un control para cada contaminante sin agregado de carbón vegetal, para evaluar la remoción del contaminante por otros mecanismos, como la adsorción en el recipiente de trabajo. Los resultados se expresan como el promedio de los ensayos independientes y considerando el error como la desviación estándar (DE) de los datos.

4.2.5.1 Paracetamol

Se preparó una solución madre de paracetamol (Acros Organics, grado analítico) de 200 mg L^{-1} , sin ajuste de pH (pH medido = 6,0). Por dilución, se obtuvo la solución de trabajo de 10 mg L^{-1} , elegida a partir de la información reportada en la bibliografía. Para los sistemas *batch* se puso en contacto una dada masa de material con la solución en frascos de vidrio, de manera tal de mantener una relación sólido-líquido de 5 g L^{-1} , y se colocaron en un homogeneizador rotatorio (20 rpm) a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Luego de 24 horas de contacto, se separó el sólido por filtración con papel de filtro convencional y se determinó la concentración de paracetamol remanente por espectrometría UV a $\lambda = 243 \text{ nm}$ (Lambda 35 UV/VIS Spectrometer, Perkin Elmer). La curva de calibración se presenta en el Anexo 1 (Figura 1.1.1).

4.2.5.2 Arsénico

Se preparó una solución madre concentrada de 1000 mg L^{-1} de As(III) a partir de As_2O_3 (Mallinckrodt, grado analítico) según la metodología establecida en la norma ASTM (ASTM, 2015). Se preparó por dilución una solución intermedia de $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ y finalmente la solución de trabajo de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Se seleccionó dicha concentración ya que es 10 veces mayor que el valor recomendado por la OMS (y próximamente en el CAA) y es representativo de muchas de las concentraciones encontradas en aguas naturales de la Provincia de Buenos Aires (Litter et al., 2019). Para As(V) se realizaron las diluciones correspondientes a partir de una solución stock de H_3AsO_4 (Merck, grado analítico). Para los

sistemas *batch* se puso en contacto una dada masa de material con la solución en frascos de vidrios, de manera tal de mantener una relación sólido-líquido de 5 g L^{-1} , y se colocaron en un homogeneizador rotatorio (20 rpm) a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Luego de 24 horas, se separó el sólido por filtración con papel de filtro convencional y el sobrenadante se pretrató y se almacenó para su posterior medición.

Para la cuantificación de arsénico se realizó un tratamiento previo de las muestras. En matraces de 25 mL se colocaron secuencialmente: 0,25 mL de HCl concentrado, se enrasó con la muestra y 0,3 g de cisteína (Biopack, grado análtico). Luego de 24 horas de reposo se cuantificó la concentración de As utilizando un espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas (Agilent Technologies 4100). La curva de calibración se presenta en el Anexo 1 (Figura 1.1.2).

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Obtención del carbón vegetal y reproducibilidad de la síntesis

Las tres síntesis independientes permitieron obtener un sólido negro y liviano, con un rendimiento promedio de $26 \pm 9 \%$. Se alcanzaron temperaturas máximas de pirólisis entre $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y $800 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 4.3 Imágenes del proceso de carbonización y del producto resultante de uno de los *batches*.

La carbonización de biomasa con el horno Kon-Tiki tuvo rendimientos similares, dentro de la incertidumbre experimental, a los de carbones obtenidos con procedimientos tradicionales a partir de eucaliptus (Guerrero et al., 2005) y otras biomásas como bambú (Chen et al., 2015) y a la de otros métodos o dispositivos no convencionales, incluyendo los pocos datos existentes sobre el carbón Kon-Tiki (Schmidt y Taylor, 2014).

La Tabla 4.1 muestra algunas propiedades características de los carbones que fueron seleccionadas para evaluar la reproducibilidad de la síntesis con el horno Kon-Tiki.

Tabla 4.1. Análisis elemental, proximal y superficie específica de los 3 batch de carbones sintetizados con el horno Kon-Tiki.

	C	H	N	Materia	Carbono	Cenizas	A_{BET}
	(%)	(%)	(%)	volátil (%)*	fijado (%)*	(%)*	(m ² g ⁻¹)
Batch 1	76	2,6	0,9	16	64	10	253
Batch 2	79	1,7	0,6	16	66	9	313
Batch 3	81	2,5	0,5	14	73	5	153
Promedio	78±3	2,2±0,5	0,7±0,2	15±1	68±4	8±3	239±80

*El análisis proximal involucra la distinción de materia volátil, carbono fijado y cenizas, y se estima por diferencia de peso a diferentes temperaturas según norma ASTM D1762-84: “Standard Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal”.

Teniendo en cuenta que no se controlaron las variables de pirólisis sino que simplemente se midieron las temperaturas alcanzadas, se puede concluir que las variaciones entre los parámetros de los tres *batch* (CV02; CV03; CV04) está dentro de los límites esperables. Estas variaciones pueden deberse a que la biomasa de partida es un producto natural y aunque sea de una misma especie vegetal, el diámetro de la rama, el contenido de humedad, entre otros, pueden tener impacto en las propiedades del producto final. Otro factor para tener en cuenta es que las temperaturas de pirólisis registradas oscilaron entre 600 y 800 °C, lo que seguramente influyó en las variables medidas, sobre todo en la superficie específica. Entonces, en función de los resultados obtenidos, se procedió a trabajar con una muestra compuesta de carbón donde se mezclaron los 3 *batch* en su totalidad, por lo que los

valores presentados de ahora en adelante corresponderán a dicha muestra compuesta que se denominó CV.

El poder calorífico promedio de CV ($27,3 \pm 0,5 \text{ MJ kg}^{-1}$) fue mayor que el de la madera de eucalipto ($17,8 \pm 0,5 \text{ MJ kg}^{-1}$). Estos valores de poder calorífico son consistentes con los reportados en literatura para diferentes especies de eucalipto (Gaqa et al., 2014; Heidari et al., 2014; Khider y Elsaki, 2012; Kumar et al., 2010). Además, se han reportado valores similares de poder calorífico para otras especies forestales (Fuwape, 1993; Khider y Elsaki, 2012) y para otros tipos de biomasa tales como residuos de cosecha de maíz (Mullen et al., 2010). El poder calorífico obtenido para CV indica que este material podría ser potencialmente utilizado como combustible doméstico para actividades relacionadas con calefacción o cocina, teniendo en cuenta el poder calorífico de otros combustibles de origen similar.

4.3.2 Caracterización composicional de CV y los carbones activados

La Tabla 4.2 presenta el análisis elemental del carbón vegetal de partida y los carbones activados con CO_2 durante diferentes tiempos. El contenido de carbono del material original (CV) fue de 81,8 % y prácticamente no disminuyó luego del tratamiento a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (80,6 %) y la activación con CO_2 durante 15 minutos. Sin embargo, para tiempos mayores de activación, el contenido de carbono disminuyó y alcanzó 40,2 % para CV60. El contenido de cenizas de CV fue de 4,4 % e incrementó hasta 10,7 % luego del tratamiento a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y alcanzó valores de 46,4 % para los 60 minutos de activación con CO_2 . Los contenidos de H y N fueron bajos y no hubo diferencias significativas entre los materiales.

Tabla 4.2 Análisis elemental (en peso, %), rendimiento (Y%), burn off (BO%) y pH_{PZC} de los materiales indicados.

Muestra	C	H	N	O	S	Cenizas*	Y	BO**	pH_{PZC}
CV	81,8	1,8	0,4	11,6	Nd	4,4	-	-	8,3
CV0	80,6	0,8	0,4	7,5	Nd	10,7	81,7	18,3	10,3
CV15	80,5	0,8	0,5	7,2	Nd	11,0	61,4	38,6	11,3
CV30	74,9	0,9	0,7	9,3	Nd	14,3	41,1	58,9	11,7
CV60	40,2	1,4	0,5	11,5	0,1	46,4	10,8	89,2	-

Nd: no detectado; *Estimación basada en la diferencia entre los elementos cuantificados y 100%; **Burn off:

$$\text{BO (\%)} = 100 - \text{Y(\%)}$$

Como se muestra en la Tabla 4.2, el rendimiento de los carbones activados, ahora determinado respecto de la masa inicial de CV utilizada, disminuyó linealmente con el tiempo de activación: de 81,7 % para el material de referencia (CV0) a 10,8 % luego de 60 minutos de activación con CO₂ (CV60). Es sabido que, durante la activación, una proporción del material carbonizado se pierde (llamado burn off, BO) debido a la formación de compuestos volátiles como óxidos gaseosos y se forman también cenizas. Al material CV60 se le hicieron algunas caracterizaciones básicas pero, debido al alto contenido de cenizas y el bajo rendimiento del proceso de obtención de este material, no se realizaron estudios en profundidad.

Al estudiar las imágenes SEM se observó que la estructura de la madera se preservó luego de la carbonización (Figuras 4.4a y b) e incluso después del tratamiento térmico y la activación con CO₂ (Figuras 4.4c y d, respectivamente). El carbón obtenido con el horno Kon-Tiki mantuvo intacta la estructura macroporosa del precursor, perteneciente a la estructura celular característica de la biomasa utilizada, al igual que lo observado para otras maderas de eucalipto (Sun et al., 2013), *pinus radiata*, bagazo de caña de azúcar (Cetin et al., 2004), y madera y corteza de roble (Mohan et al., 2011), entre otros. Mientras que en las imágenes obtenidas para CV0 no se observan depósitos de cenizas notorios (Figura 4.4c), éstos sí se pueden apreciar en la imagen obtenida para el material activado durante 30 minutos (CV30) (Figura 4.4d). El incremento de cenizas es consistente con la estimación presentada en la Tabla 4.2 y también es consistente con el aumento en los pH_{PZC} (Tabla 4.2), asociados a su carácter básico (Vance, 1996).

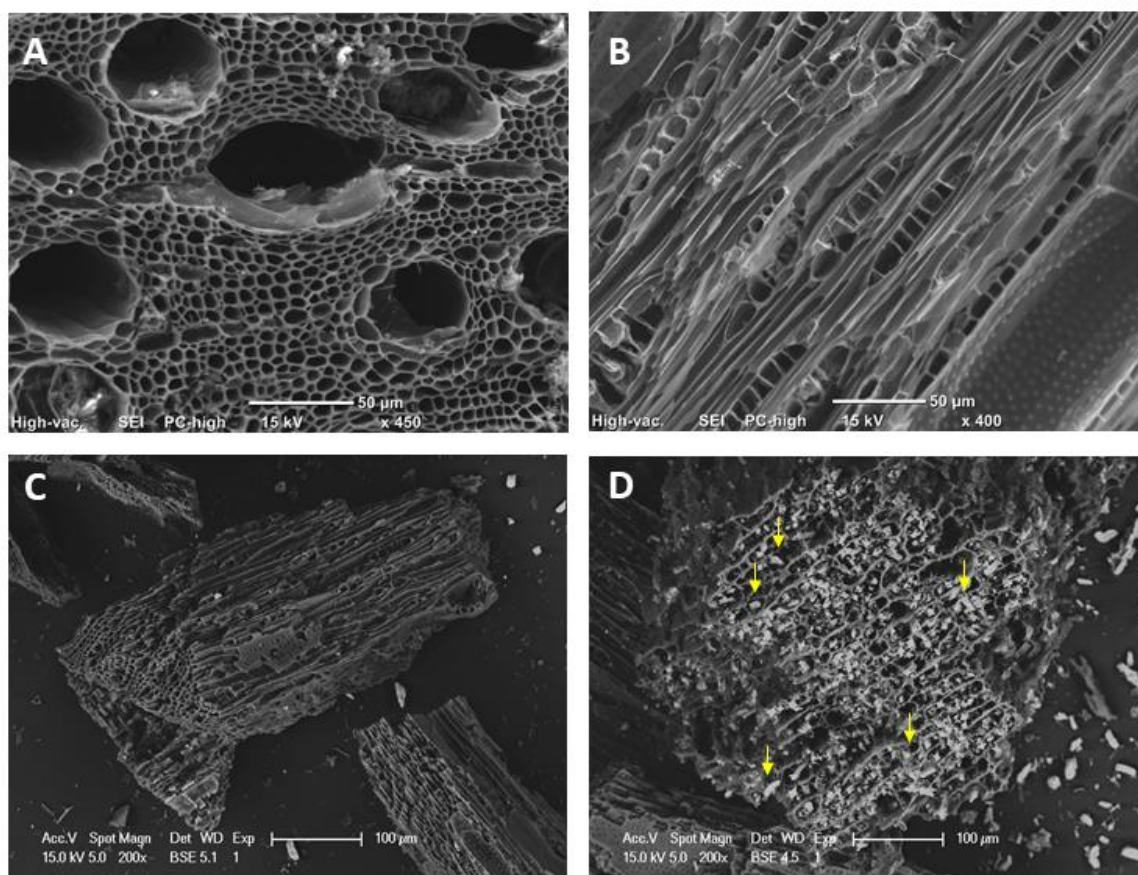


Figura 4.4 Imágenes SEM obtenidas de una vista transversal (A) y una longitudinal de CV(B), CV0 (C) y CV30 (D). Las flechas amarillas en D indican algunos depósitos de cenizas.

El análisis con EDX permitió identificar y analizar la distribución de elementos de los compuestos inorgánicos presentes en las muestras, asociados a las cenizas del carbón (Figura 4.5). Entre los elementos detectados, además del C y el O asociados con la fracción carbón, el calcio fue el elemento principal, encontrándose en 6 % en CV hasta 30 % en CV30. Los contenidos de Mg, K, Fe y Al oscilaron entre 2 % y 6 %, sin una tendencia clara con el

tiempo de activación. Otros elementos como Si, P, Na, Cu y Mn fueron identificados también, pero en porcentajes <1 %. Estos resultados son consistentes con la composición de cenizas de madera de eucalipto reportada previamente en otros trabajos (Girón et al., 2012; Khanna et al., 1994).

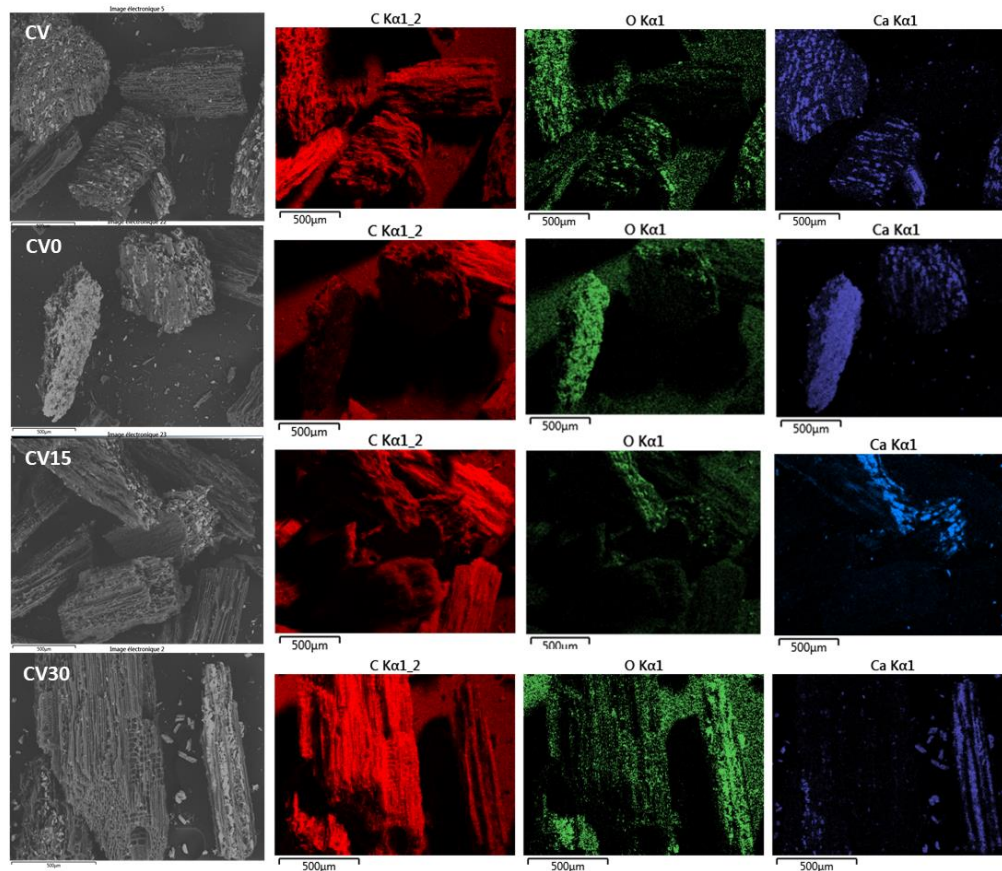


Figura 4.5 Distribución elemental por SEM-EDX de las muestras CV, CV0, CV15 y CV30.

En los difractogramas correspondientes al carbón vegetal y el carbón activado CV15 (Figura 4.6) se observan dos bandas anchas centradas en $2\theta = 22,7^\circ$ y $43,2^\circ$, características de muchos carbones, asociadas a la estructura carbonosa formada a partir de la lignina-

celulosa luego de la pirólisis (Bai et al., 2011; Regmi et al., 2012). Mientras que la primera banda corresponde al plano 002 del grafito, la segunda corresponde al plano 101 (PDF 00-056-0159). En ambos casos, la presencia de bandas anchas -y no picos- es indicativo de una estructura desordenada y amorfa, es decir, de carbón no grafitizado. En CV15 aparece una banda centrada aproximadamente en $2\theta = 13^\circ$ que no pudo ser fehacientemente identificada. En ambos materiales se observa la presencia de carbonato de calcio cristalino (PDF: 00-047-1743).

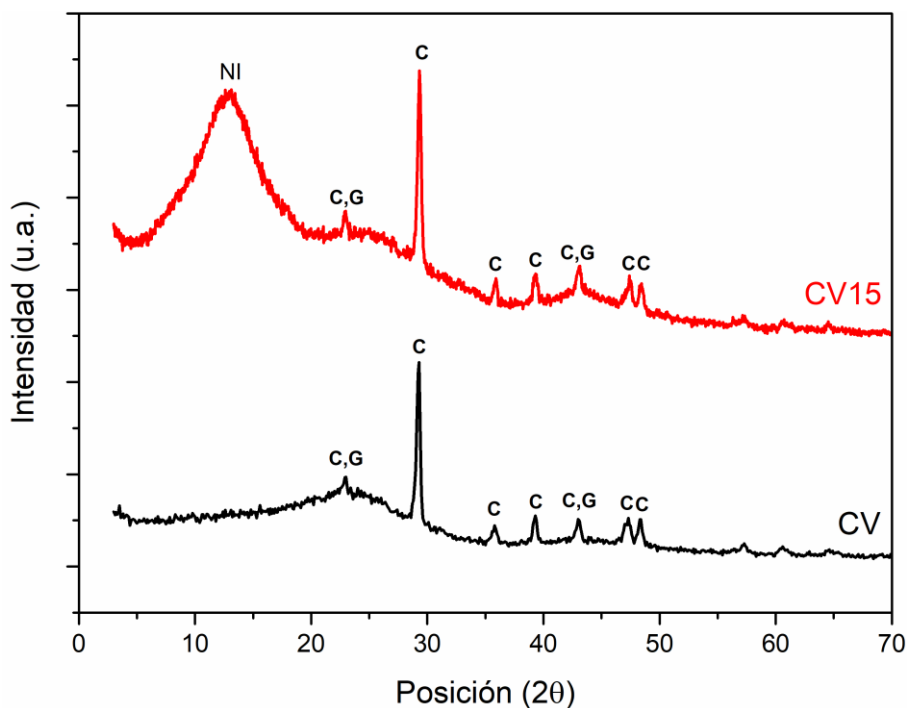


Figura 4.6 Difractograma de CV y CV15. Se observan las bandas de difracción correspondientes a los planos basales del grafito (G) y los picos de reflexión característicos del carbonato de calcio (C). NI: no identificado.

A partir de la caracterización composicional y cristalina realizada de CV se puede concluir que se obtuvo un material que posee una composición similar a la de carbones preparados con métodos tradicionales de carbonización (Guerrero et al., 2005; Nguyen et al., 2010; Singh et al., 2010). Esto indicaría que la utilización del horno Kon-Tiki, de fácil implementación, es una alternativa viable para la síntesis de carbones a partir de biomasa local de eucaliptus.

4.3.3 Caracterización textural de CV y de los carbones activados

El carbón obtenido con el horno Kon-Tiki posee una estructura porosa jerárquica. Como se observó en las imágenes SEM (Figura 4.4), los carbones vegetales mostraron una matriz con elevada macroporosidad, dada por la estructura de la biomasa de partida. La Figura 4.7 presenta las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para el carbón vegetal y para los carbones bajo diferentes tiempos de activación. La muestra de partida (CV) presentó, según la clasificación de la IUPAC, una isoterma tipo I, con un codo marcado a presiones relativas bajas y una leve pendiente a presiones relativas más altas (Thommes et al., 2015). Esta isoterma es característica de materiales esencialmente microporosos con una distribución de tamaño de microporos angosta y ausencia de mesoporosidad significativa.

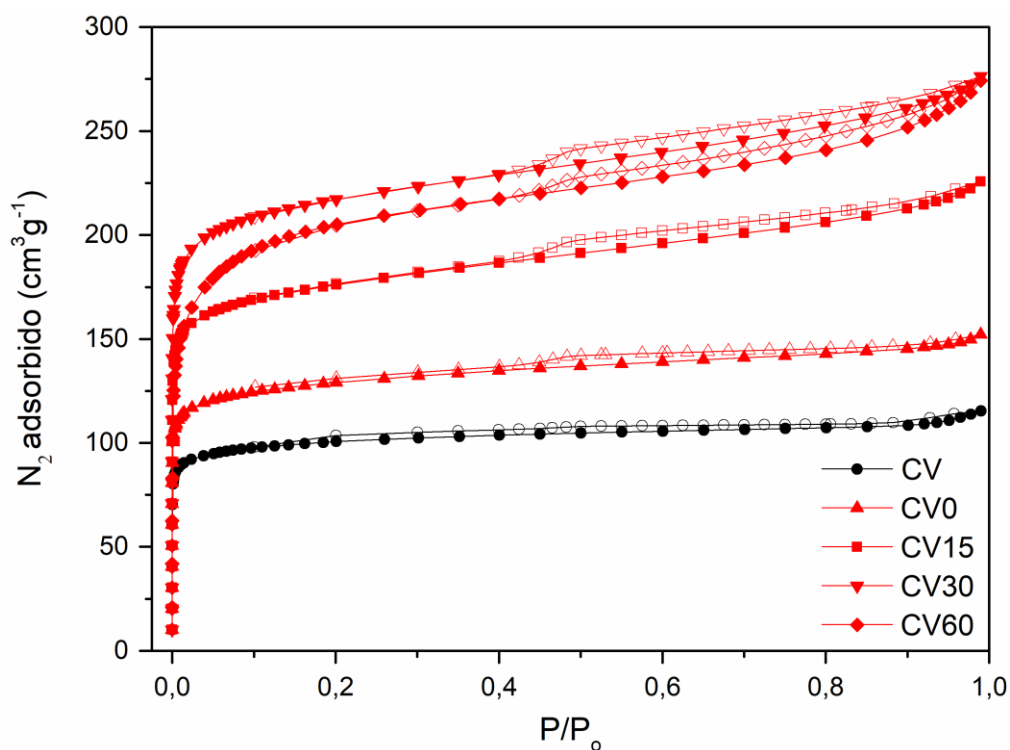


Figura 4.7 Isotermas de sorción de N₂ para el material de partida (CV) y los materiales activados con CO₂ a diferentes tiempos. Los símbolos llenos representan la rama de adsorción y los vacíos la desorción.

A mayor tiempo de activación, aumentó la pendiente de las curvas, indicando un ensanchamiento de la distribución de tamaño de microporos y el desarrollo de mesoporosidad. Esto está en acuerdo con la aparición de histéresis, que se atribuye a la condensación capilar del N₂ en los mesoporos (Lin and Teng, 2002), y que se acentuó con el tiempo de activación.

La Tabla 4.3 muestra los parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de N₂ y de CO₂. Es sabido que, si bien el N₂ es el gas más utilizado en la determinación de parámetros texturales y sirve a modo comparativo, no es el gas más eficiente para la medición

de microporosidad, debido al tamaño de la molécula y su interacción con la superficie del absorbente. Por eso, las isothermas de CO₂ se consideran una medición complementaria que permite estimar un valor más representativo de la porosidad y superficie específica del sólido. Es interesante destacar que, si bien los diferentes modelos y ecuaciones aplicados para el cálculo de superficie específica y volúmenes de poro dan tendencias similares, los resultados son disimiles en término de valores absolutos por lo que las comparaciones entre materiales se realizaron sobre los valores obtenidos para una misma aproximación.

Tabla 4.3 Parámetros texturales del carbón vegetal y los carbones activados.

Muestra	A_{BET}/A_{TOT} (m^2g^{-1})	V_{DR, N_2} (cm^3g^{-1})	V_{DR, CO_2} (cm^3g^{-1})	L_0 (nm)	S_{NLDFT} (m^2g^{-1})	$V_{\mu, NLDFT}$ (cm^3g^{-1})	$V_T, NLDFT/V_{0.97}$ (cm^3g^{-1})	V_{MESO} (cm^3g^{-1})
CV	392/392	0,15	0,19	0,55	600	0,17 (89%)	0,18/0,17	0,02
CV0	498/407	0,19	0,21	0,55	742	0,21 (85%)	0,24/0,23	0,04
CV15	676/415	0,26	0,25	0,59	887	0,26 (76%)	0,34/0,34	0,08
CV30	845/344	0,32	0,26	0,70	1000	0,31 (77%)	0,41/0,42	0,09
CV60	776/84	0,28	0,14	1,11	720	0,28 (73%)	0,39/0,41	0,11

Referencias: A_{BET} : superficie específica; A_{TOTAL} : superficie específica ponderada por el rendimiento; V_{DR, N_2} : volumen de microporos calculado sobre la isoterma de N₂; V_{DR, CO_2} : volumen de microporos calculado sobre la isoterma de CO₂; L_0 : diámetro medio de poro; S_{NLDFT} : superficie específica calculado con el modelo NLDFT; $V_{\mu, NLDFT}$: volumen de microporos calculado con el modelo NLDFT (entre paréntesis figura el porcentaje de microporosidad); $V_T, NLDFT$: : volumen total de poros calculado con el modelo NLDFT; $V_{0.97}$: volumen total de poros calculado a $P/P_0 = 0,97$ de la isoterma de N₂; V_{MESO} : volumen de mesoporos calculado a partir de la diferencia de $V_{0.97}$ y V_{DR, N_2} .

Es sabido que, como consecuencia de la activación física, una proporción del material carbonizado se pierde, y que el nivel de este fenómeno influye en la morfología y las propiedades texturales de los carbones activados (Al Bahri et al., 2016). En lo que respecta a la superficie específica calculada con la ecuación BET (A_{BET}), la activación con CO_2 la aumentó de 392 (CV) a $845 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (CV30). La activación con CO_2 desarrolló la textura en todo el rango de diámetros de poros, especialmente en el de microporos mediante la apertura de los poros cerrados y el ensanchamiento de los ya existentes, en concordancia con otros estudios (Cotoruelo et al., 2011; Rodríguez-Reinoso et al., 1995).

Es interesante notar el efecto aislado de la temperatura. Si se compara CV y CV0, se observa que A_{BET} incrementó de 392 a $498 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ debido a la volatilización usual de compuestos con el incremento de la temperatura de 700°C (temperatura alcanzada en el horno Kon-Tiki) a 900°C . Los poros bloqueados parcialmente por los alquitranes producidos durante la pirolisis a 700°C pueden abrirse a 900°C por la volatilización de parte de dichos compuestos (Ibarra et al., 1991).

A_{BET} alcanzó un valor máximo de $845 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ luego de 30 minutos de activación con CO_2 , pero disminuyó aproximadamente un 10 % a los 60 minutos. A pesar de que la fracción carbonosa de CV60 puede tener una elevada superficie específica, este material también posee un elevado contenido de cenizas (Tabla 4.2) que poseen superficie específica despreciable (Comunicación personal), por lo que su presencia significativa en el material hace que el área específica del mismo sea menor que la esperada si el contenido de cenizas fuera menor. Excepto CV60, todos los materiales mostraron valores de V_{DR,CO_2} mayores que los de V_{DR,N_2} lo que indica que una parte importante de la microporosidad no es accesible

para la molécula de N_2 . Por lo tanto, complementar ambos análisis es importante para tener una caracterización más completa de las propiedades texturales de los materiales.

La Figura 4.8 muestra la distribución de tamaño de poros obtenida para los datos de las isothermas de N_2 (arriba) y con porosimetría de intrusión de mercurio (abajo). Con las dos técnicas se observa un ensanchamiento de la distribución de tamaño de poros para los materiales activados físicamente respecto de CV, con un corrimiento de los valores medios hacia valores más altos. Para CV60 las distribuciones fueron prácticamente homogéneas, con un leve aumento en los microporos, alrededor de 0,6 nm.

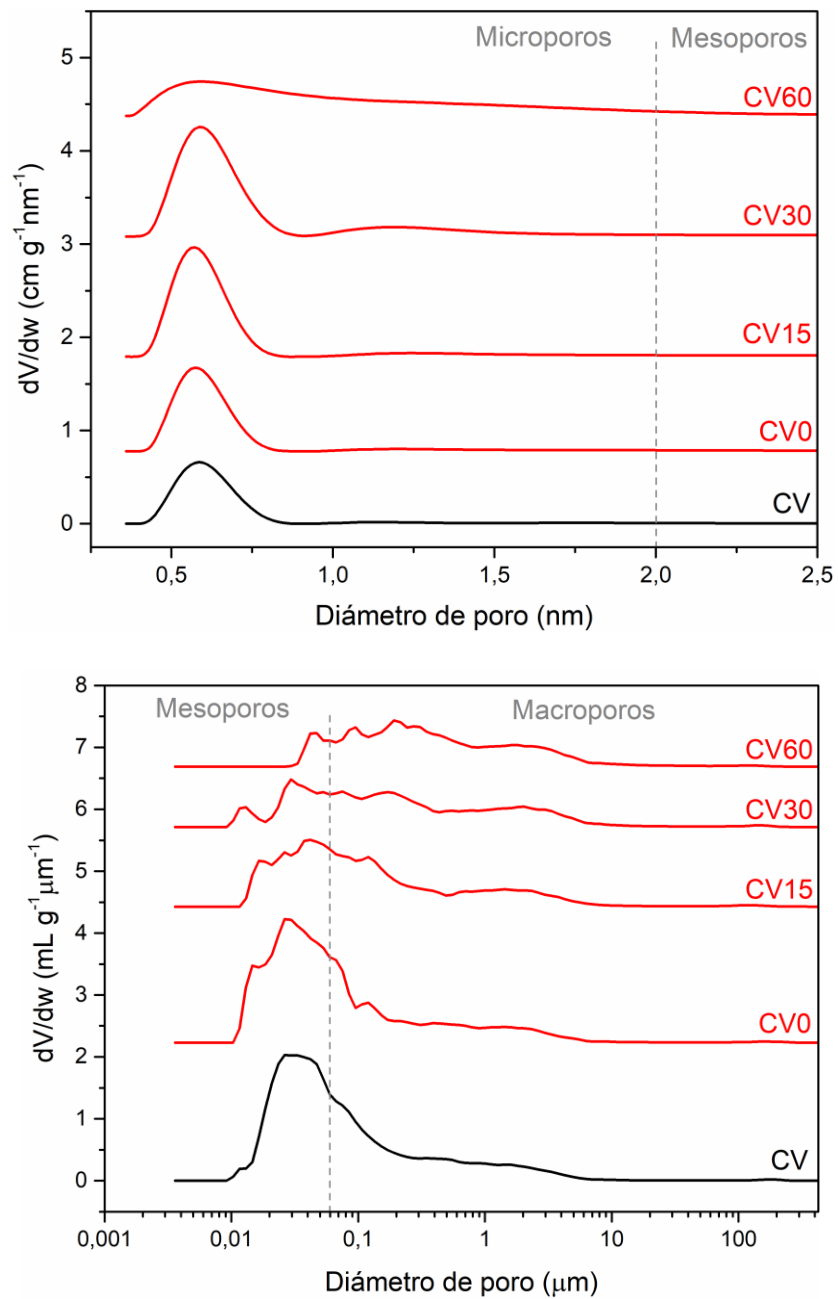


Figura 4.8. Distribución de tamaño de poros obtenida a partir de las isothermas de N_2 (arriba) y distribución de tamaño de poros obtenida a partir de porosimetría de mercurio (debajo).

Dado que el rendimiento del proceso de activación es tan importante como la superficie específica obtenida mediante el mismo, la superficie total (A_{TOTAL}) que tiene en cuenta el rendimiento del proceso, puede ser un criterio para seleccionar materiales (Acosta et al., 2016):

$$A_{TOTAL} = \frac{A_{BET} \times Y}{100} \quad (4.4)$$

La Figura 4.9 muestra las variables A_{BET} , A_{TOT} , S_{NLDFT} , el tamaño promedio de poros, el volumen total y de microporos en función del tiempo de activación con CO_2 . Mientras que la superficie específica (representada, según el modelo, por A_{BET} y S_{NLDFT}) alcanza un marcado incremento a los 30 minutos de activación, A_{TOT} se incrementa levemente de 392 a 415 $m^2 g^{-1}$ a los 15 minutos de activación y decrece marcadamente después. Esto se debe al compromiso que hay entre el aumento de la superficie y la disminución del rendimiento con el tiempo de activación.

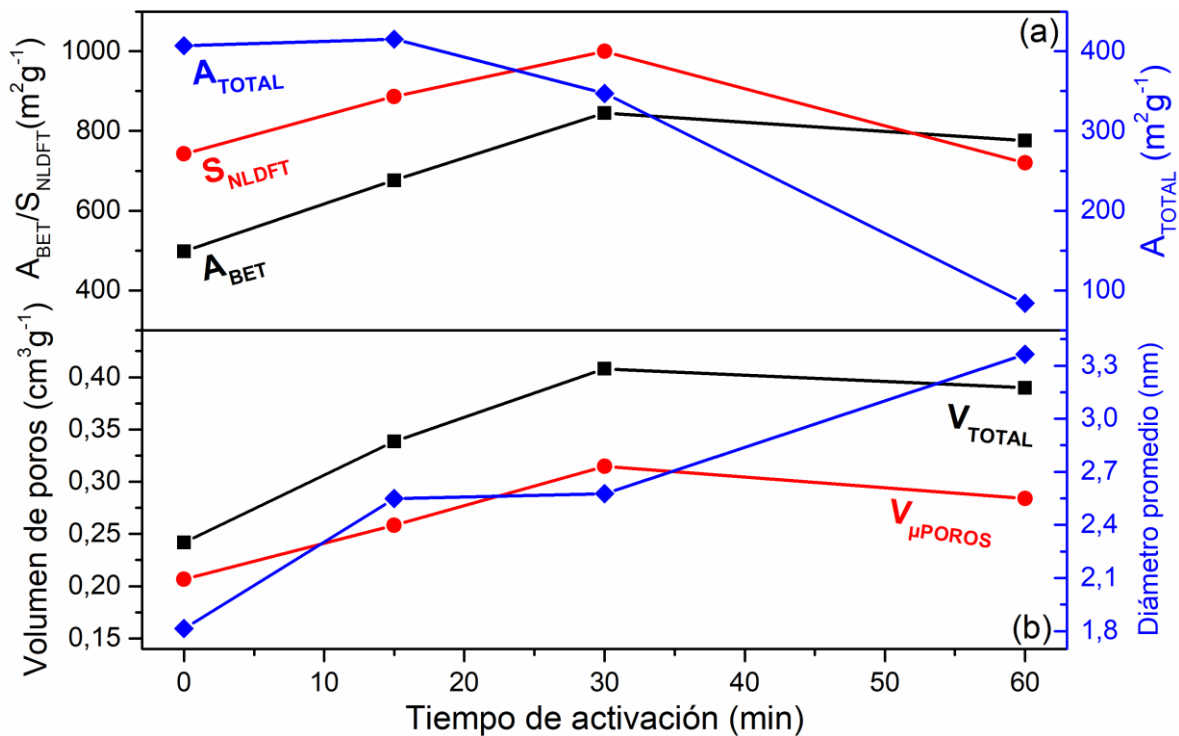


Figura 4.9. A_{BET} , A_{TOT} , S_{NLDF} (a), volumen de poros (total y microporos) y el tamaño promedio de poro (b) en función del tiempo de activación.

Teniendo en cuenta el análisis textural realizado, y el criterio de selección del A_{TOTAL} utilizado en otros trabajos (Basta et al., 2009; Acosta et al., 2016; Selmi et al., 2018), se preseleccionó el material CV15 para futuras pruebas de remoción ya que se alcanza un buen compromiso entre la superficie específica y el rendimiento de la síntesis.

4.3.4 CV y CV15: Ensayos exploratorios de remoción de paracetamol y arsénico

Como muestra la Figura 4.10, el carbón vegetal obtenido con el horno Kon-Tiki removió, luego de 24 horas de contacto, $93 \pm 2 \%$ de paracetamol. Con respecto al arsénico, la remoción fue relativamente baja con $10 \pm 4 \%$ para As(III) y $7 \pm 1 \%$ para As(V). Por su

parte, CV15 mostró buena remoción de paracetamol ($96 \pm 1\%$), pero además de arsénico en comparación con el carbón vegetal sin activación. Cabe resaltar que para los dos materiales, la remoción de As(V) fue más baja que la de As(III).

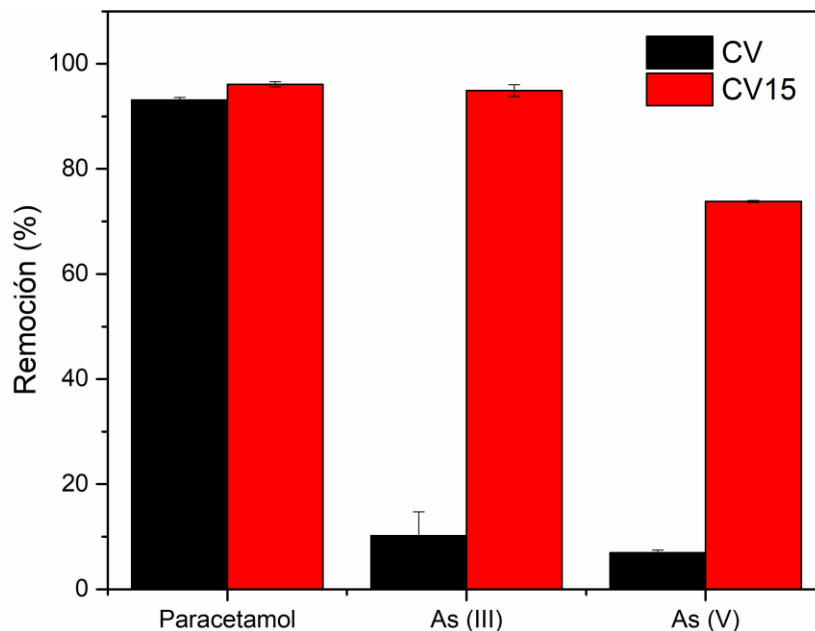


Figura 4.10 Remoción (%) de paracetamol, arsénico (III) y arsénico (V) luego de 24 horas de contacto en sistemas *batch* (relación sólido/líquido 5 g L^{-1} a temperatura ambiente).

Se estudió el efecto de la relación sólido/líquido para el material CV, para analizar si al aumentar la cantidad de material se podía alcanzar una remoción de arsénico similar a la obtenida para CV15. Para ello, se siguió el mismo procedimiento metodológico, variando la masa de sólido en el sistema *batch* y manteniendo fijo el volumen de solución. El aumento de la relación sólido/líquido se asoció con un aumento en la remoción de As, tanto +3 como +5, pero se alcanzó un límite de 35 % en ambos casos (Figura 4.11). Ali et al. (2020) también observaron una saturación en la eficiencia de remoción de As a relaciones sólido/líquido

crecientes, asociado a la saturación de los limitados sitios de sorción del material. Entonces, teniendo en cuenta que el agregado de más sólido para obtener relaciones sólido/líquido mayores no aumenta significativamente la eficiencia de remoción y, además, es operativamente inviable para un sistema *batch* (no se puede filtrar correctamente); entonces, los ensayos en columna podrían ser una alternativa a explorar a futuro para este material.

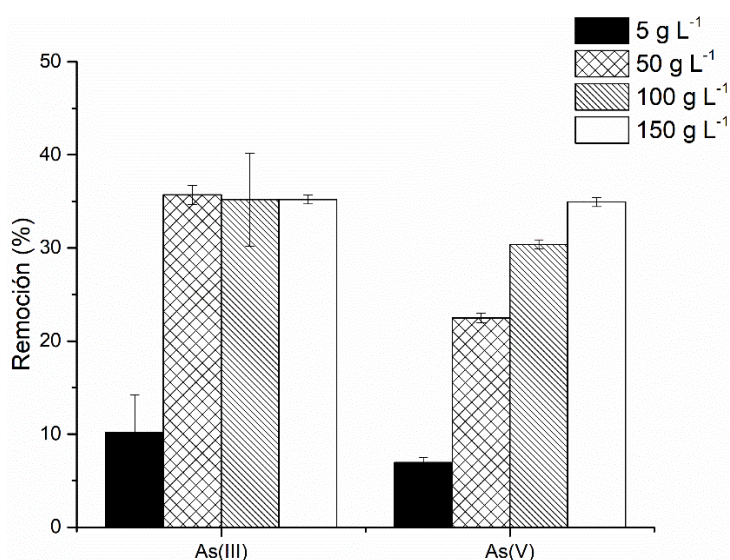


Figura 4.11 Remoción (%) de As(III) y As(V) para CV luego de 24 horas de contacto en sistemas *batch* con relación sólido/líquido variable y a temperatura ambiente.

Concentración inicial: $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

En relación a la habilidad de remoción de contaminantes de aguas, estudios con carbones sin activar obtenidos con procesos tradicionales mostraron buenas eficiencias de remoción tanto para cationes orgánicos (Lonappan et al., 2016; Fan et al., 2017; Wathukarage et al., 2017) como cationes inorgánicos (Bhatnagar et al., 2010; Kiliç et al., 2013; Bordoloi et al., 2017). Sin embargo, para otros carbones también se han reportado bajas eficiencias de

remoción de As de aguas. Por ejemplo, carbones preparados a partir de cáscara de avena (Samsuri et al., 2013), cascara de arroz (Agrafioti et al., 2014), madera de pino y roble (Mohan et al., 2007) y hojas de perilla (Niazi et al., 2018) se comportaron como CV a pH de trabajo similares (pH = 9). Es así que parece que el carbón no es efectivo para remover aniones de aguas (Mohan y Pittman, 2007; Vithanage et al., 2017), probablemente por su carga neta superficial negativa.

Se suele asociar directamente a la capacidad de remoción con las propiedades texturales del material: una mayor superficie específica, mayor volumen de poros y amplia distribución de tamaño de poros son propiedades deseables *per se* ya que conllevarían a una mayor capacidad de remoción (Vithanage et al., 2017). En este caso, el material CV15 tuvo las mayores capacidades de remoción para todos los contaminantes bajo estudio y, de hecho, tuvo una superficie específica mayor que CV.

4.4 Conclusiones parciales

Con el horno Kon-Tiki, es posible obtener de manera sencilla carbón vegetal a partir de biomasa residual de eucalipto. Los resultados presentados en este capítulo sugieren que el carbón obtenido posee una estructura y composición similar a la de aquellos materiales obtenidos a través de procesos de pirólisis convencionales más complejos. Además, el carbón Kon-Tiki podría servir como precursor alternativo de materiales con relevancia tecnológica como conversión y almacenamiento de energía.

La Argentina dispone de abundante biomasa residual. Por un lado, las actividades asociadas a la industria agropecuaria generan grandes cantidades como subproducto. Por otro

lado, incluso en zonas urbanas, residuos como los restos de poda no tienen definido un sitio de disposición final. Su carbonización para aplicaciones tales como el tratamiento de aguas es una alternativa viable ya que el proceso es sencillo y no requiere tener conocimientos especializados, más que un breve entrenamiento para su operación.

En lo que respecta a la reproducibilidad del método de carbonización, cabe resaltar que trabajar con productos naturales como en este caso y con equipamiento poco controlable conduce desviaciones en las variables de caracterización, por lo que se debe trabajar con valores medios y tener siempre en cuenta la banda de dispersión. Esto podría no ser un inconveniente si al carbón vegetal se le continúan realizando tratamiento o modificaciones posteriores.

Con respecto a la capacidad de remoción de contaminantes, el carbón vegetal de partida requiere de alguna modificación química para mejorar la capacidad de remoción de arsénico, un contaminante de gran interés. La activación con CO_2 mejoró la remoción de arsénico, tanto As(III) como As(V) , lo que se asoció a la mejora en las propiedades texturales. Por otro lado, CV presentó una muy buena capacidad de remoción de paracetamol, por lo que es una alternativa económica, de fácil implementación y amigable con el ambiente, que puede ser considerada para tratamientos de aguas conteniendo este tipo de contaminantes.

Capítulo 5.

Síntesis de compositos magnéticos: método de activación ácida, impregnación con Fe y tratamiento térmico

5.1 Introducción

La síntesis de compositos magnéticos es una estrategia para mejorar las propiedades composicionales y texturales de los materiales adsorbentes. Además, la incorporación de propiedades magnéticas permite la filtración con la ayuda de campos magnéticos externos, lo que evita la manipulación directa. Teniendo en cuenta que los distintos compuestos de hierro poseen distinta afinidad por el As(III) y el As(V) (Wen et al., 2017), cobra relevancia la caracterización exhaustiva de los compositos para poder identificar las fases o entornos particulares y poder así establecer asociaciones entre las propiedades de dichos compuestos y la potencial capacidad de remoción de contaminantes afines, como el arsénico.

En este contexto, los objetivos específicos de este capítulo son:

1) Sintetizar carbones magnéticos utilizando como precursor al carbón vegetal (CV), con una metodología sencilla basada en activación ácida, impregnación con Fe y tratamiento térmico, variando el tiempo de impregnación y la temperatura.

2) Estudiar las propiedades composicionales, texturales, magnéticas e hiperfinas de los materiales obtenidos, de forma tal de optimizar la síntesis y evaluar la potencialidad de los materiales como adsorbentes de contaminantes.

Se decidió trabajar sobre el material de partida CV y no sobre CV15 de manera tal de encontrar una única modificación y no acoplar pasos a una síntesis que eventualmente sería compleja.

5.2 Materiales y métodos

5.2.1 Síntesis del carbón magnético

El carbón magnético se sintetizó a escala laboratorio, a partir de carbón vegetal CV adaptando la metodología presentada por Yang et al. (2008). El método comprende 3 etapas: tratamiento ácido, impregnación con hierro y tratamiento térmico (Figura 5.1). Para la primera etapa, se colocaron 8 gramos de carbón vegetal en contacto con 160 mL de ácido nítrico HNO_3 concentrado (65% p/p) durante 3 horas a 80 °C. Se filtró el carbón con embudo y papel de filtro resistente al lavado ácido. Se agregó agua destilada hasta que el lixiviado fuese incoloro y se secó a 110 °C durante 24 horas. Para la segunda etapa, se colocó el material obtenido de la etapa 1 en contacto con 300 mL de una solución 0,83 M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ durante 20 minutos a temperatura ambiente (25 °C) con agitación magnética. Se filtró el carbón con embudo y papel de filtro convencional y se secó el sólido a 60 °C durante 24 horas. Finalmente, para la tercera etapa el material se trató térmicamente a 750 °C (rampa = 10 °C min^{-1} ; meseta = 3 horas) utilizando un dispositivo casero: la muestra se colocó en un

crisol de porcelana con tapa dentro de un recipiente de cerámica tapado con una placa refractaria, relleno de carbón de sacrificio, es decir, carbón que reacciona con el oxígeno remanente e impide la entrada masiva del oxígeno del aire dentro del sistema en estudio dado que el mismo es consumido al atravesar la capa de carbón de sacrificio (Figura 5.1). De esta manera, sin utilizar un horno con atmósfera controlada, se logró mantener la atmósfera reductora, para evitar la combustión de la muestra.

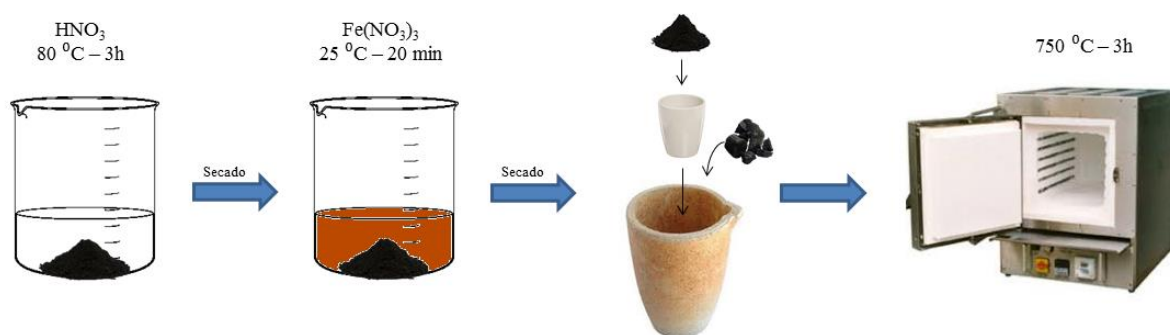


Figura 5.1 Esquema del proceso de síntesis del carbón magnético.

Se obtuvo el material denominado CM750. Se sintetizó un material control (Control 750), siguiendo la misma metodología planteada pero sin impregnación con hierro, es decir, en el paso 2, se reemplazó la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ por agua destilada. Además, se estudió el efecto de dos variables de la síntesis: el tiempo de impregnación con la solución de Fe y la temperatura del tratamiento térmico. Sobre el procedimiento descrito, se varió el tiempo de contacto del carbón con la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. El material con 24 horas de contacto se denominó CM750-24h. Además, se varió la temperatura de tratamiento térmico. El material

tratado a 400 °C (20 minutos de contacto) se denominó CM400. Para mayor claridad, la Tabla 5.1 resume la nomenclatura utilizada para los materiales sintetizados.

Tabla 5.1 Resumen de los materiales sintetizados en función de las variables experimentales estudiadas.

Material	Impregnación (tiempo y sustancia)	Temperatura del tratamiento térmico
CM400	20 minutos Fe(NO ₃) ₃	400 °C
CM750	20 minutos Fe(NO ₃) ₃	750 °C
Control 750	20 minutos H ₂ O	750 °C
CM750-24h	24 horas Fe(NO ₃) ₃	750 °C

5.2.2 Caracterización de los carbones magnéticos

Los materiales sintetizados se caracterizaron tanto composicional como estructural y magnéticamente con un analizador elemental, isotermas de sorción de N₂, DRX, SEM, TEM, espectroscopia Mössbauer, VSM y FTIR según las técnicas descriptas en el Capítulo 3.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Caracterización textural de los carbones magnéticos CM750 y CM400

El sistema de macroporos presente en el material de partida, CV, se mantuvo luego de la síntesis de los compositos magnéticos CM400 y CM750 (Figura 5.2), indicando que los tratamientos realizados no alteraron significativamente la morfología del carbón vegetal.

Cabe aclarar que la imagen SEM de la muestra CM400 fue tomada sobre un plano paralelo a los elementos conductores de la madera (corte longitudinal), mientras que la imagen correspondiente a la CM750 fue tomada visualizando un plano perpendicular a la orientación de los elementos conductores (corte transversal), por lo que las diferencias texturales no están dadas por el tratamiento térmico.

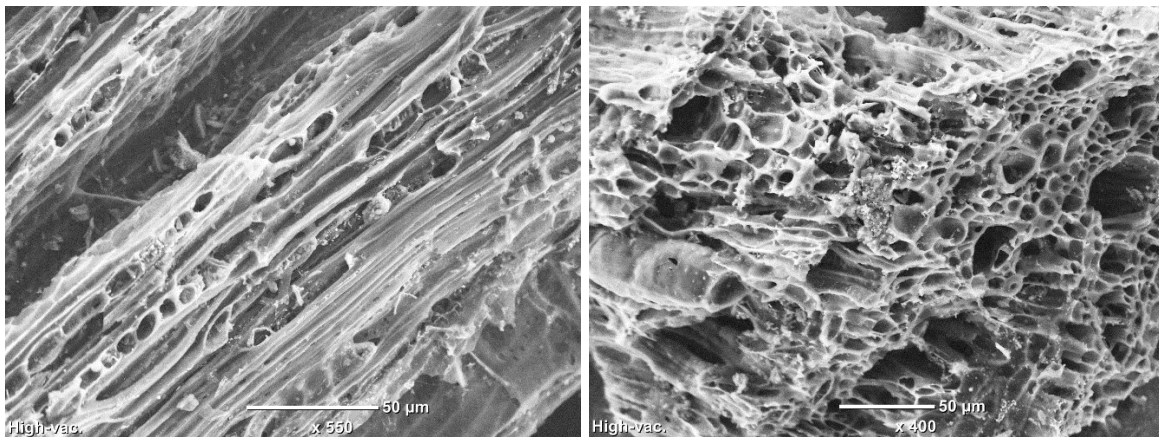


Figura 5.2 Imágenes SEM obtenidas para un corte longitudinal de CM400 (izquierda) y uno transversal de CM750 (derecha).

Los parámetros texturales de CV, CM400 y CM750 calculados a partir de las isothermas de sorción de nitrógeno se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Superficie específica, volumen de microporos y volumen total de poros obtenido a partir de las isothermas de sorción de N₂ para el carbón de partida (CV), CM400, CM750 y Control.

Material	A_{BET} (m² g⁻¹)	V_{DR,N2} (cm³ g⁻¹)	L₀ (nm)	V_{0,97} (cm³ g⁻¹)	V_{MESO} (cm³ g⁻¹)
CV	392	0,15	0,55	0,17	0,02
CM400	351	0,13	1,02	0,30	0,17
CM750	598	0,23	1,9	0,29	0,06
Control 750	610	0,24	1,8	0,27	0,03

En lo que respecta a la superficie específica, si se analiza el tratamiento control donde no hubo incorporación de Fe (Control 750), se puede observar que hubo un aumento (de 392 m²g⁻¹ a 610 m²g⁻¹) que se debe al tratamiento ácido y térmico asociados al proceso de síntesis del composito. Por su parte, CM750 mostró una mayor superficie específica que CV, pero ligeramente menor que el control, al igual que CM400 respecto de CV, consistente con la literatura donde se observa que la incorporación de partículas magnéticas disminuye, en general, la superficie específica, teniendo en cuenta que las partículas de hierro no tienen una superficie específica alta, del orden de 20 m² g⁻¹ (Comunicación personal). Por otro lado, el crecimiento de partículas magnéticas produjo la disminución del volumen de poro de los materiales, debido a que estas pueden bloquear el acceso de las moléculas de N₂ a los poros (Cazzeta et al., 2016; Almeida et al., 2017; Spessato et al., 2020). Los resultados relevados en la literatura en lo que respecta a superficie específica y volúmenes de poro de compositos

magnéticos son disímiles, lo que indica que dependen, al menos, del proceso de síntesis y los pasos involucrados. Por ejemplo, Han et al. obtuvo carbones magnéticos con mayores volúmenes de poros que el precursor, atribuido a la disolución de la calcita del material de partida debido al tratamiento ácido que baja el pH sustancialmente (Han et al., 2015); sin embargo, esto no sucedió para los materiales presentados en este capítulo que también contenían calcita. Esto refuerza que las particularidades de la biomasa de partida, el proceso de carbonización y el proceso de síntesis de partículas magnéticas influyen en las propiedades texturales del composito final.

5.3.2 Composición química de los carbones magnéticos CM750 y CM400

El análisis elemental de CM750 mostró una disminución del contenido de C con respecto a CV (de 81,8 % a 75,4 %), sin diferencias significativas en el contenido de O (de 11,6 % a 12,8 %) (Tabla 5.3). La diferencia en el contenido de carbón puede asociarse a su pérdida por combustión durante los tratamientos térmicos.

Tabla 5.3. Análisis elemental (%) de los materiales.

Muestra	C	H	N	O	S	pH_{pzc}
CV	81,8	1,8	0,4	11,6	nd	8,3
CM750	75,4	0,9	1,2	12,8	nd	6,8
CM400	76,9	1,0	1,0	11,5	nd	7,0
Control 750	75,6	0,9	1,0	13,0	nd	-

A partir de la identificación y análisis de distribución de elementos con SEM-EDX se confirmó, en los carbones magnéticos, la presencia de Fe y su distribución homogénea en la superficie del carbón (Figura 5.3).

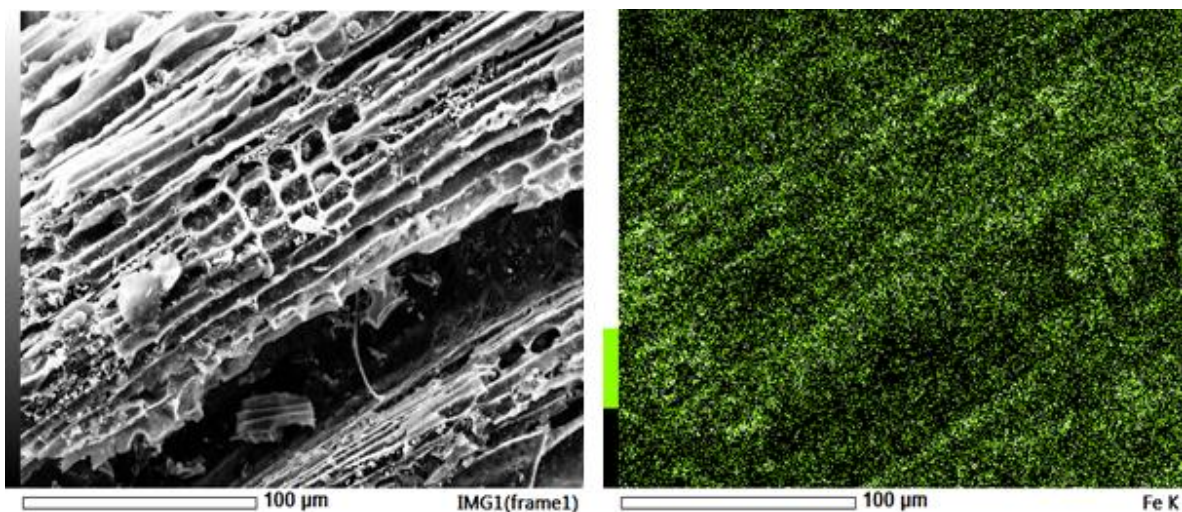


Figura 5.3 Imagen SEM del material CM750 (izquierda) y distribución de hierro, representado en verde y blanco, obtenida con SEM-EDX (derecha) (Escala: 100 μm).

A una escala nanométrica, se observaron con mayor resolución las partículas de hierro sintetizadas sobre el carbón (Figura 5.4).

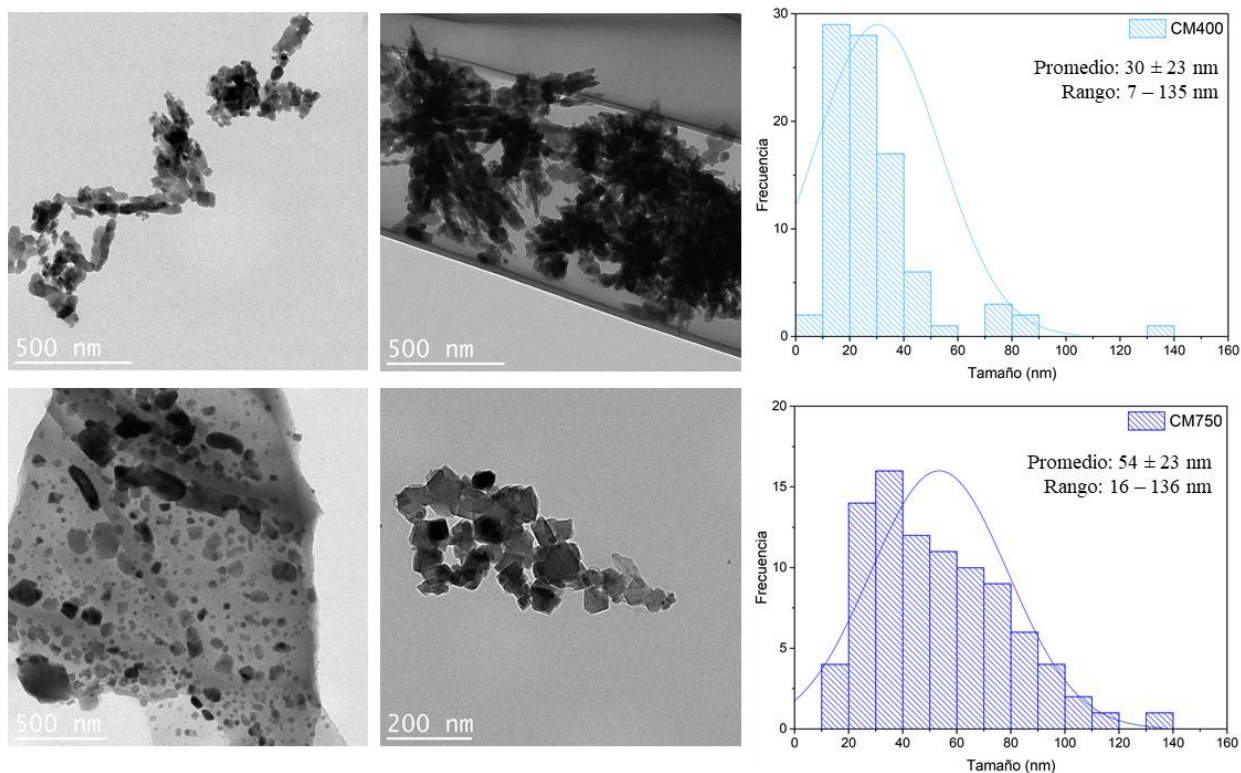


Figura 5.4. Imágenes TEM para el material CM400 (arriba) y para CM750 (abajo) junto con la distribución de tamaño de partículas obtenidas a partir del ajuste normal.

Para CM750, las partículas presentaron la morfología romboide característica de la magnetita. Para CM400 la morfología de las partículas fue variable: se encontraron partículas amorfas y tipo aciculares. Se realizó una estimación del tamaño medio de partículas y su desvío estándar a través de la medición de los tamaños observados en las imágenes TEM con el software ImageJ y considerando un número de partículas $n = 90$. El ajuste de la distribución normal permitió calcular un tamaño medio de 30 ± 23 nm para CM400 y 54 ± 23 nm para CM750. Si bien el rango de partículas fue similar en ambas muestras (7 a 135 nm y 16 a 136 nm), para CM750 el tamaño de las partículas fue más disperso mientras que para CM400 la

distribución fue más aguda y, a partir de las imágenes, se pudo visualizar la formación de aglomeraciones o *clusters* de partículas.

5.3.3 Fases cristalinas y propiedades magnéticas: efecto de la temperatura

A partir de los difractogramas se observó que CM400 y CM750 mostraron picos de difracción asociados a magnetita (Fe_3O_4) o maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (PDF: 00-024-0072 y PDF: 00-39-1346), óxidos de hierro cristalinos que no pueden diferenciarse fehacientemente por esta técnica debido al ensanchamiento de los picos y al solapamiento de las señales (Han et al., 2015). Además, no presentaron los picos de difracción asociados al CaCO_3 cristalino observados en CV, indicando que el tratamiento ácido disolvió la calcita.

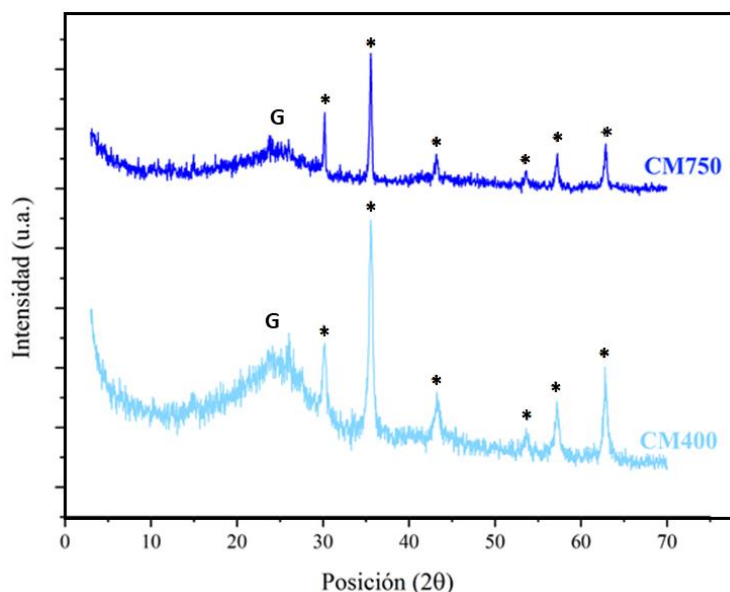


Figura 5.5 Patrón de difracción del carbón magnético obtenido con activación ácida y tratamiento a 750 °C (arriba, línea azul) y a 400 °C (abajo, línea celeste). Ambos presentan la banda correspondiente al principal plano basal del grafito (G) y picos de difracción asociados a magnetita/maghemita (*).

Con el fin de identificar los óxidos de Fe formados en las síntesis se obtuvieron los espectros Mössbauer de los carbones y del material impregnado con Fe antes del tratamiento térmico (sin TT, no el Control 750) (Figura 5.6). Las Tablas 5.2 y 5.3 exhiben los parámetros hiperfinos y el área espectral relativa correspondiente para cada sitio de Fe identificado. El material antes del tratamiento térmico (sin TT) presenta únicamente Fe en entorno paramagnético (doblete), con corrimiento isométrico asociado a Fe^{3+} (Tabla 5.4). En los espectros de CM400 y CM750 se observan, además, fases magnéticas (sextetos, Tabla 5.4).

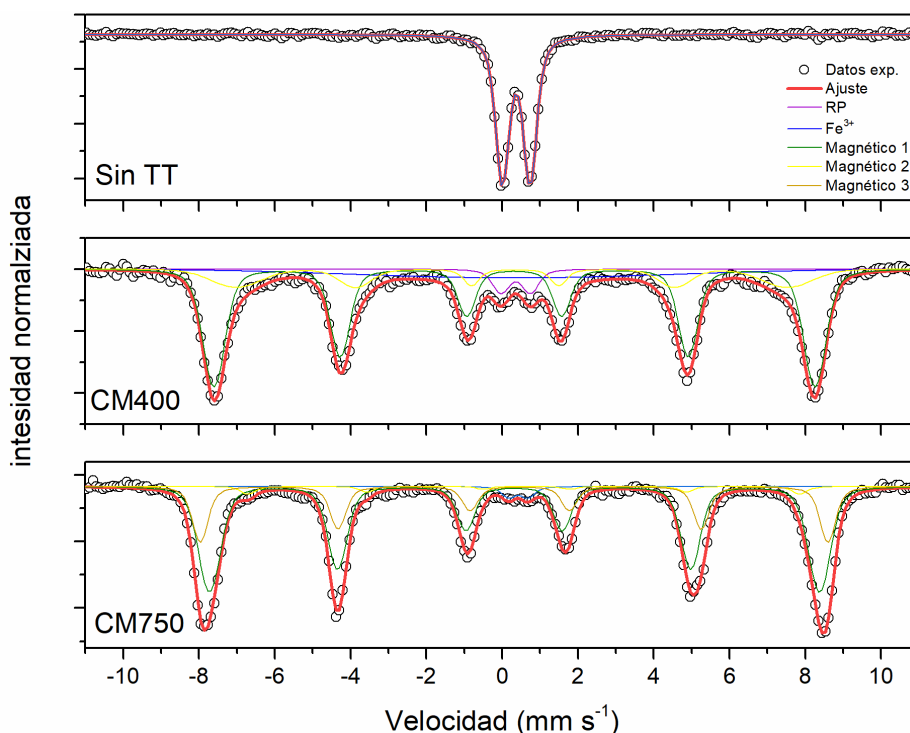


Figura 5.6 Espectros Mössbauer de las muestras obtenidos a temperatura ambiente (círculos abiertos). Las líneas sólidas delgadas representan los sitios de Fe propuestos para el ajuste y la línea roja el ajuste resultante.

Tabla 5.4 Parámetros hiperfinos de los entornos paramagnéticos y magnéticos de Fe, obtenidos del ajuste del espectro Mössbauer. δ y Δ representan el corrimiento isomérico y el corrimiento cuadrupolar en mm/s, respectivamente. “Sin TT” refiere a la muestra impregnada con Fe previo al tratamiento térmico.

Entornos paramagnéticos												
Muestra	Fe ^{3+(I)}			RP*			Fe (g kg ⁻¹)					
	δ	Δ	AER	δ	Δ	AER						
Sin TT	0,37	0,73	100									
CM400	0,36	0,78	5±1	0,35	4,1	14±2	142 ±15					
CM750	0,42	0,50	2±1							141 ±15		

Entornos magnéticos												
	Magnético 1				Magnético 2				Magnético 3			
	δ	ϵ	H	AER	δ	ϵ	H	AER	δ	ϵ	H	AER
Sin TT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CM400	0,32	0,003	49,2	62±6	0,30	-0,04	45,1	19±3	-	-	-	-
CM750	0,32	0,005	49,9	66±7	0,61	-0,04	45,1	3±2	0,39	-0,08	51,3	28±4

*RP: relajación paramagnética; AER: área espectral relativa de cada fase.

Ambos compositos revelaron entornos asociados a Fe³⁺, aunque con un área espectral relativa relativamente baja (5% para CM400 y 2% para CM750), lo que revela la eficiencia del tratamiento térmico en la síntesis de partículas magnéticas, al menos desde el punto de vista de la espectroscopia Mössbauer. En particular, la muestra CM400 reveló la presencia de dos sitios magnéticos y uno de relajación paramagnética, asociado con iones de Fe³⁺ que no son capaces de acoplarse magnéticamente. Los parámetros hiperfinos correspondientes al

sitio magnético 1 están acorde a los esperados para el sitio A de la magnetita, pero el sitio magnético 2 presenta un corrimiento isomérico relativamente chico como para ser asociado al sitio B de dicho óxido (Vandenberghe and Grave, 2013). Entonces, el sitio magnético 1 podría estar asociado con la formación de maghemita, aunque el campo hiperfino observado es levemente más pequeño (Vandenberghe and Grave, 2013). El sitio magnético 2 no pudo ser asignado a ningún óxido.

Por su parte, la muestra CM750 reveló la presencia de los sitios A y B característicos de la magnetita, aunque con áreas espectrales relativas distintas a las esperadas para una magnetita ideal, indicando la formación de una magnetita oxidada, $Fe_{3-x}O_4$. La oxidación puede determinarse considerando las áreas espectrales relativas de cada sitio, según la Ecuación 5.1 (Vandenberghe and Grave, 2013):

$$x = \frac{1.8 - R}{5.4 + 5R} ; R = \frac{AER(B)}{AER(A)} \quad (5.1)$$

donde R es el cociente entre las áreas espectrales relativas de los sitios B y A que, en una magnetita ideal es de 1,8. Considerando las áreas espectrales relativas de los sitios A y B de la magnetita en la muestra CM750 (Tabla 5.5), se determinó un valor de $R = 0,18$ y $x = 0,26$, por lo que la magnetita formada en CM750 tendría una fórmula estructural de $Fe_{2,74}O_4$. Por último, el tercer sitio magnético ajustado puede asociarse a la presencia de hematita (Murad and Cashion, 2004).

En lo que respecta a la concentración de hierro estimada a partir del espectro Mössbauer, se observó que no hay diferencia significativa entre los materiales CM400 y

CM750, con un contenido de hierro total de $142 \pm 15 \text{ g kg}^{-1}$ y $141 \pm 15 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente. Estos valores están en concordancia con la estimación realizada por diferencia de peso luego de calcinación a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ en un equipo de termogravimetría: 15 y 17 %, respectivamente (Tabla 5.6).

Las propiedades magnéticas de las muestras indican, entre otras cosas, la posibilidad de aislar las mismas de la suspensión a través de la aplicación de un campo magnético externo. A partir de los ciclos de histéresis obtenidos por magnetometría de muestra vibrante (Figura 5.7) se calcularon los diferentes parámetros magnéticos que se presentan en la Tabla 5.5. Los valores distintos de cero obtenidos para el campo coercitivo (H_c) y la magnetización de la remanencia (M_r) indicaron la presencia de material ferrimagnético, como la maghemita y la magnetita, con tamaños superiores a 36 nm (Dunlop, 1973). Esto está en concordancia con las fases magnéticas identificadas por espectroscopia Mössbauer para CM400 y CM750, respectivamente. La magnetización de saturación (M_s) está relacionada con la respuesta del material ante la aplicación de un campo magnético externo. Dicho valor resultó de $6,53 \pm 0,02 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ para CM750 y $3,70 \pm 0,02 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ para CM400. Así, desde el punto de vista de la respuesta magnética, CM750 parecería ser más adecuada que CM400.

A partir del área espectral relativa de la magnetita y maghemita determinadas por espectroscopia Mössbauer y la concentración de Fe total estimada por la misma metodología, se estimó que las concentraciones máxicas de maghemita en CM400 y de magnetita en CM750 fueron de 87 g kg^{-1} y 111 g kg^{-1} , respectivamente. Considerando que, generalmente la magnetización de saturación de la magnetita es mayor que la de la maghemita, se relaciona la mayor magnetización de saturación de CM750 al hecho de que presenta magnetita y en mayor concentración que la maghemita en CM400.

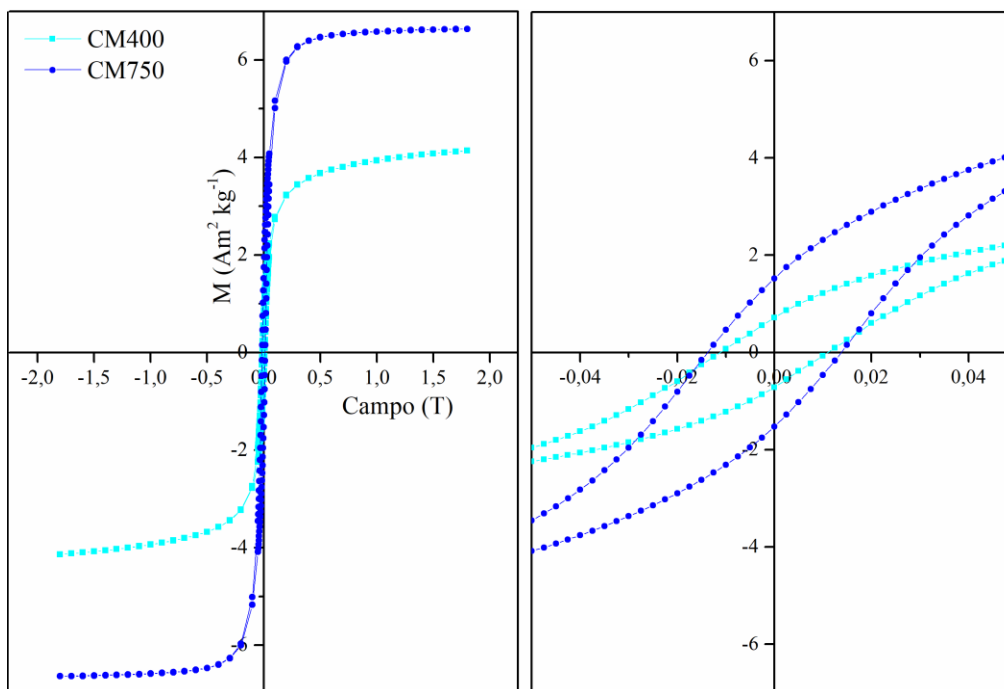


Figura 5.7 Ciclos de histéresis para los dos materiales sintetizados CM400 (cuadrados celestes) y CM750 (círculos azules).

Tabla 5.5 Valores de magnetización de saturación (M_s), campo coercitivo (H_c), magnetización de la remanencia (M_r) y susceptibilidad de alto campo (X_{hf}) para CM400 y CM750.

	$X_{hf} (10^{-7} m^3 kg^{-1})$	$M_s (Am^2 kg^{-1})$	$M_r (Am^2 kg^{-1})$	$H_c (mT)$
CM400	$3,5 \pm 0,3$	$3,70 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,08$	-11 ± 1
CM750	$1,1 \pm 0,4$	$6,53 \pm 0,02$	$1,52 \pm 0,09$	-13 ± 1

En lo que respecta a la magnetización de saturación, los materiales obtenidos poseen valores inferiores a los encontrados en la literatura, obtenidos a partir de otros procesos de síntesis. Para carbones magnéticos, Wang et al. (2017) obtuvo magnetizaciones de saturación

de 17,49 y 32,49 Am² kg⁻¹, Yang et al. (2008) obtuvo 2,78 Am² kg⁻¹ y Liu et al. (2019), 16,5 Am² kg⁻¹. No obstante, ambas muestras pudieron ser manipuladas indirectamente con un imán de neodimio, como se observa en la Figura 5.8, por lo que los valores relativamente bajo de Ms no son una limitante para su manipulación mediante campos magnéticos externos.



Figura 5.8 Fotografía del material CM750 frente a la aplicación de un imán de neodimio en medio acuoso.

A partir de los datos obtenidos tanto texturales como composicionales, se propuso un mecanismo de síntesis del composito magnético en tres etapas. En una primera etapa, el tratamiento ácido modifica el carbón de varias maneras. Las partículas cristalinas de CaCO₃ presentes en el carbón se disuelven lo que se evidencia en la ausencia de los picos de difracción característicos. El tratamiento ácido es una estrategia conocida para eliminar compuestos inorgánicos de carbones y, en el caso de utilizar ácido nítrico, para activar su superficie por oxidación de la misma (Ferraz, 1988). Esto puede contribuir al incremento de

la superficie específica del carbón. En segundo lugar, el tratamiento ácido modifica la química superficial del esqueleto carbonoso. Los dobles enlaces insaturados, por ejemplo, pueden transformarse en grupos funcionales conteniendo oxígeno a través de la adición de nucleófilos de oxígeno vía catálisis ácida (Waddell, 2003; Peiris et al., 2019). Entonces, el esqueleto carbonoso adquiere una superficie más hidrofílica debido a la formación de grupos C—OH durante el tratamiento ácido.

En el paso de impregnación con hierro, los cationes Fe^{3+} difunden por el sistema de macroporos y se anclan en las superficies internas de los poros mediante los grupos funcionales formados durante el tratamiento ácido (Zhang et al., 2017). No se pueden afirmar los mecanismos involucrados, pero pueden ocurrir reacciones del tipo formación de complejos al exponer al carbón a la solución acuosa de hierro. Además, la precipitación de óxidos de hierro sobre la superficie de poros puede ocurrir durante la fase posterior de secado.

El tratamiento térmico del carbón en atmósfera inerte propicia la formación de las fases magnéticas, como fue corroborado con Mössbauer. En una primera fase, durante la deshidratación, se elimina el agua adsorbida a la superficie del carbón así como el agua que forma parte de los compuestos inorgánicos amorfos. A medida que aumenta la temperatura, los compuestos inorgánicos amorfos experimentan condensación y cristalización. En este punto, por ejemplo, puede ocurrir la reducción parcial del hierro en CM750, ya que la formación de magnetita requiere de la presencia de Fe(II). Dicha reducción está acompañada probablemente por la oxidación del carbón que requiere saturación de enlaces e incluso la ruptura de enlaces C—C, lo que puede llevar a la formación de más microporos (Cotton et al., 1999).

El análisis del espectro FTIR aporta evidencia para sustentar los pasos planteados, específicamente sobre el efecto del tratamiento ácido en el carbón (Figura 5.9). Se observó que el material de partida presentó señal únicamente en la región comprendida entre 1600 y 1660 cm^{-1} , que pueden deberse a vibraciones C=C aromáticas del esqueleto carbonoso (Bargiela, 2015). El tratamiento ácido introdujo nuevos grupos funcionales, observado con la aparición de un pico a 1710 cm^{-1} , asociado a las tensiones de C=O de los grupos carboxilos y de carbonilos cetónicos. La banda 1000–1300 cm^{-1} (con máximo en 1190–1200 cm^{-1}), que es usual en carbones oxidados y tiene una relación directa con la intensidad de la banda a 1710-1720 cm^{-1} , es factible asignarla a estiramientos C–O y deformaciones OH de los grupos COOH, fenoles, éteres aromáticos y ésteres (Yakout y El-Deen, 2012; Bargiela, 2015). Además, apareció una banda a 3400 cm^{-1} , que puede asignarse a los estiramientos O–H de grupos carboxilos (Moreno-Castilla et al., 1995). Por otra parte, la banda a 1538 cm^{-1} , a pesar de la incertidumbre dada por el solapamiento de señales en esta región, podría indicar la presencia de grupos nitrogenados (Moreno-Castilla et al., 1995; Gómez, 2018). De hecho, el análisis elemental presentado en la Tabla 5.3 indica la presencia de un mayor contenido de N. En resumen, el espectro FTIR confirmó que el tratamiento ácido incorporó grupos carboxilos y, probablemente, grupos nitro y nitrato.

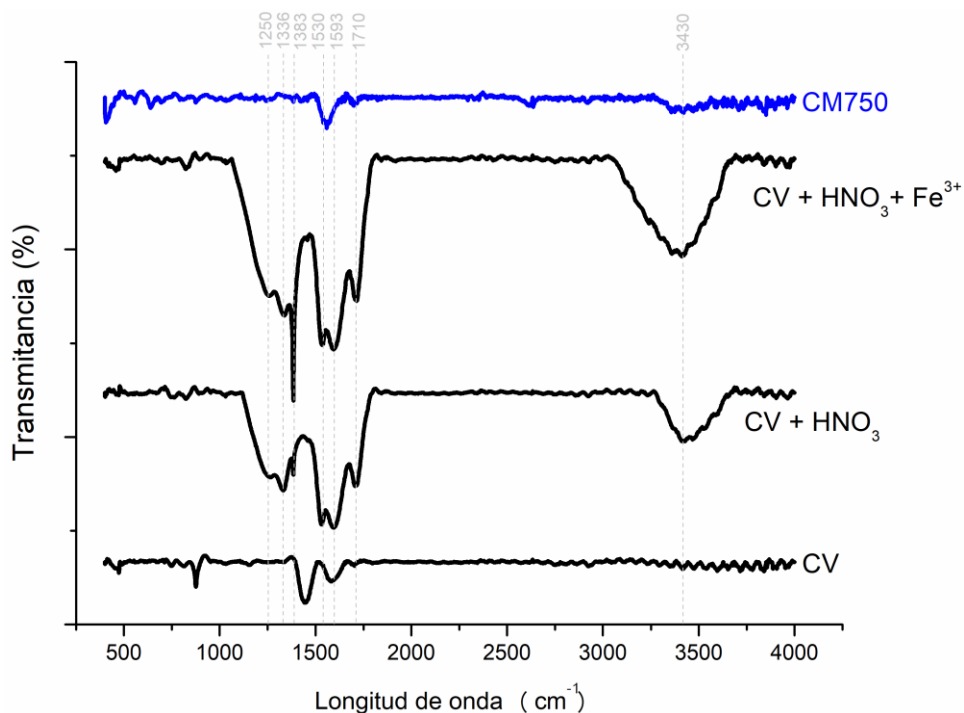


Figura 5.9. Espectro FTIR de los diferentes pasos de síntesis de CM750.

Luego de la impregnación con la solución de hierro, se incrementó la banda a 3200–3600 cm^{-1} que puede asignarse también a los estiramientos O–H de grupos hidroxilos o del agua adsorbida en la muestra (Yakout y El-Deen, 2012). Además, apareció un pico agudo a 1400 cm^{-1} , atribuible a vibraciones antisimétricas y simétricas del ion COO^- , que podría indicar la presencia de sales de hierro (Bargiela, 2015). Para el Control 750, no hay cambios en el espectro con respecto al paso anterior (Anexo 1, Figura 1.2.1).

Finalmente, después del tratamiento térmico, la intensidad de las señales disminuye para el material CM750, es esperable ya que los grupos funcionales se descomponen térmicamente en CO y CO_2 (Adib et al., 2015; Shafeeyan et al., 2010).

5.3.4 Efecto del tiempo de contacto

Para aumentar el contenido de hierro en el carbón y así optimizar el material tanto desde un punto de vista de la capacidad de adsorción como desde un punto de vista magnético, se estudió el efecto del incremento en el tiempo de contacto del sólido con la solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Como medida rápida para estimar variaciones en el contenido de hierro, se realizó la diferencia de peso entre la masa inicial y final luego de llevar a $950\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando un equipo de termogravimetría.

La Tabla 5.7 muestra el contenido de cenizas. Se puede observar que, aumentando el tiempo de contacto de 20 minutos a 24 horas, hubo una disminución en el contenido de cenizas del material. Para entender el fenómeno, se repitió el proceso de síntesis utilizando agitación mecánica para descartar el efecto de la agitación magnética.

Tabla 5.6 Estimación del aumento de la incorporación de Fe para cada material.

Muestra	Cenizas (%)*
CM400	15 ± 1
CM750	17 ± 1
CM750 – 24h (ag. Magnética)	11 ± 1
CM750 – 24h (ag. Mecánica)	16 ± 1

*Estimadas a partir de la diferencia de masa de una muestra antes y después de calcinar a $950\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) bajo corriente de 100 cc min^{-1} de aire en el equipo de análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico (ATD-TG; Thermo plus EVO2, Rigaku). El valor que figura está corregido, es decir, se le descontó la ceniza obtenida del material CV, por lo que se puede asumir que las diferencias observadas en el contenido de cenizas corresponde a variaciones en el hierro incorporado. Se tomó la masa inicial como el valor a $200\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar el efecto del agua adsorbida. Las determinaciones se realizaron por duplicado.

Con agitación mecánica por 24 horas, el porcentaje de hierro es similar, dentro de la incertidumbre experimental, al que se obtiene con los 20 minutos de agitación originales. A partir de esta prueba se pudieron concluir que la agitación magnética por 24 horas interfiere con el dopaje con hierro. Esto podría explicarse si se considera que, cuando se aplica un campo magnético variable a un material conductor, como es el caso de sistemas carbonosos, se induce una corriente eléctrica. En consecuencia, los electrones que normalmente funcionan como “radicales libres” cambian su funcionalidad y pasan a conducir la corriente eléctrica; de esta manera, pierden la capacidad de formar uniones estables con otras sustancias. Por otro lado, se concluyó que, si el contenido de hierro es similar que con 20 minutos de agitación, entonces no sería una variable de relevancia para optimizar el material, considerando que CM400 y CM750 ya tienen los entornos de Fe y la respuesta magnética de interés.

5.4 Conclusiones parciales

Se sintetizaron dos compositos magnéticos a partir de carbón vegetal por activación ácida, incorporación de Fe y posterior tratamiento térmico, y se caracterizaron en lo que respecta a la composición, textura y propiedades magnéticas. La síntesis presentada en este capítulo permitió el crecimiento de partículas magnéticas sobre el carbón vegetal sin introducir elementos tóxicos y promoviendo la mejora de algunas propiedades estructurales de interés para la remoción de contaminantes, como es la microporosidad y la superficie específica. Esta síntesis ofrece una vía relativamente sencilla para obtener carbones con

respuesta magnética adecuada como para ser manipulados mediante campos magnéticos externos.

Con respecto a las variables experimentales estudiadas, se pudo observar que el tratamiento térmico es un paso necesario para obtener las fases magnéticas y, por ende, el composito de interés. Sin embargo, el tratamiento a 400 °C propició la formación de maghemita mientras que el tratamiento a 750 °C la de la magnetita. Desde un punto de vista magnético no parecería ser un inconveniente, ya que ambas muestras mostraron respuesta ante un campo magnético externo, lo que permitiría removerlas de la solución con un imán, indistintamente. Sin embargo, las distintas fases en las que se encuentra el hierro podrían influir en la remoción de contaminantes, teniendo en cuenta que los diferentes minerales de hierro tienen diferente afinidad por el arsénico. Este hecho será abordado en los Capítulos 7 y 8. En lo que respecta al tiempo de contacto, aumentar el tiempo de agitación durante la síntesis no aumentó el contenido de hierro en el composito final. De hecho, se detectó que la agitación magnética interfirió en el dopaje de hierro.

Capítulo 6.

Síntesis de compositos magnéticos: método de oxidación alcalina en presencia de nitratos

6.1 Introducción

Este capítulo presenta una síntesis alternativa de compositos magnéticos, pero en base a otra ruta de síntesis, la oxidación alcalina en presencia de nitratos. Además de ser una vía relativamente sencilla, de bajo costo y fácil implementación, tiene una diferencia clave con respecto a la síntesis presentada en el capítulo anterior: la temperatura necesaria para la síntesis de las partículas magnéticas con este método alternativo es inferior a los 100 °C, lo que resulta en una mejora metodológica sustancial.

Teniendo en cuenta que las características de la superficie del material de partida son un aspecto fundamental de esta síntesis (Barraqué et al., 2018), se utilizó, para comprar, un carbón activado comercial que se sabe que posee elevada superficie específica. Además de los materiales carbonosos, se tomaron distintas esmectitas sintéticas como material soporte (beidellitas y montmorillonitas) para estudiar el efecto del material de partida en la síntesis del composito magnético final y obtener materiales adsorbentes adicionales. Cabe destacar que en el caso de los minerales del grupo de las esmectitas, el Fe se suele ubicar preferentemente entre los planos basales de las distintas capas T:O:T, lo que puede resultar

en la obtención de compositos magnéticos con propiedades distintas a las obtenidas con carbón como soporte.

En este contexto, los objetivos específicos de este capítulo son:

- 1) Sintetizar carbones magnéticos con la metodología de oxidación alcalina en presencia de nitratos, utilizando como material base el carbón vegetal (CV) y un carbón activado comercial, con elevada superficie específica
- 2) Caracterizar los materiales sintetizados y comparar las propiedades composicionales, texturales y magnéticas con las de los materiales presentados en el Capítulo 5.
- 3) Sintetizar y caracterizar arcillas magnéticas (beidellitas y montmorillonita) con el método de oxidación alcalina en presencia de nitratos.
- 4) Comparar las propiedades composicionales, texturales y magnéticas de los compositos carbonosos con las de los compositos obtenidos con arcillas como material soporte.

6.2 Materiales y métodos

6.2.1 Precursores carbonosos

Se utilizaron 2 materiales base de carbón: el carbón Kon-Tiki (CV) y un carbón activado granular comercial elaborado a partir de cáscara de coco y activado con vapor (Clarimex S.A., CG1000), que se denominó CA. La ficha técnica provista por el productor junto con el difractograma correspondiente se presentan en el Anexo 2. Ambos materiales se molieron y tamizaron para obtener tamaños de partícula el rango de 250-595 μm (malla - 30+60, ASTM).

6.2.2 Síntesis de las esmectitas

Se sintetizaron 3 beidellitas $\text{Na}^+_x(\text{Si}^{4+}_{4-x}\text{Al}^{3+}_x)(\text{Al}_2\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$, con $x = 0,4; 0,6$ y $0,8$, según el procedimiento de Secundo et al. (2008) en un autoclave de acero inoxidable ($V = 72$ mL) a partir de SiO_2 (Evonick, 99%), Al_2O_3 (Pural-SB, 77%), NaF (Aldrich, 99%), HF (Carlo-Erba, 40 %) y agua destilada. Para ello, se colocaron 5 gramos de SiO_2 y las cantidades correspondientes de Al_2O_3 , NaF , 3,32 mL de HF y 72 mL de agua destilada en un reactor hidrotérmico, que fue colocado en una mufla a 220 °C durante 24 horas. Los productos obtenidos se lavaron repetidas veces con agua destilada. Luego de su secado, los sólidos se tamizaron y guardaron en desecador hasta su uso. Las beidellitas sódicas obtenidas poseen diferente relación Si/Al en la capa tetraédrica y, por lo tanto, diferente capacidad de intercambio catiónica (CIC). Los materiales obtenidos se denominaron Bd4 ($x=0,4$), Bd6 ($x=0,6$) y Bd8 ($x=0,8$), respectivamente. La montmorillonita $\text{Na}^+_x(\text{Si}^{4+}_{4-x}\text{Al}^{3+}_x)(\text{Al}_2\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$, donde $x = 0,4$, se sintetizó con el mismo procedimiento pero utilizando 3,0 gramos de SiO_2 (Evonick, 99%) 1,2 g de Al_2O_3 (Pural-SB, 77%), 1,0 g de $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, 99%), 0,2 g de Na_2O (Fluka, 99%), 1 mL de HF (Carlo-Erba, 40 %) y 86 mL de agua destilada. El material obtenido se denominó SMont.

6.2.3 Síntesis de los compositos magnéticos

Los compositos magnéticos se sintetizaron a partir de la metodología propuesta por Bartonkova et al. (2007). Se suspendieron 2,5 g del material base (carbón o arcilla) en 425 mL de agua destilada con agitación magnética. Luego, se agregaron 25 mL de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,3 M) y se dejaron en contacto por 2 h. Finalmente, 25 mL de KNO_3 (0,49 M) y 25 mL de

KOH (1,25 M) se agregaron secuencialmente y la temperatura se elevó a 90 °C, donde se observó un cambio de color de verdoso a negro oscuro. La suspensión se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró por gravedad con filtro de papel convencional. Los materiales se lavaron con agua destilada. Luego, el sólido, junto con el papel de filtro, se trasladó a una cápsula de vidrio y se secó a 40 °C. Los compositos magnéticos a base de carbón se denominaron CVII (derivado del carbón vegetal elaborado en el Capítulo 4 - CV) y CAII (derivado del carbón comercial CA). Se designaron con el mismo nombre a las series de materiales magnéticos soportados en beidellitas o montmorillonita, pero colocándole el sufijo “Mag” luego de la nomenclatura asignada originalmente, para diferenciarlas de las que no tuvieron el tratamiento de síntesis de partículas magnéticas. Así, los compositos magnéticos a base de beidellitas se denominaron Bd4Mag, Bd6Mag y Bd8Mag, y el composito a base de montmorillonita, SMontMag.

6.2.4 Caracterización de los compositos magnéticos

Los materiales sintetizados se caracterizaron tanto composicional como texturalmente con un analizador elemental, isoterms de sorción, DRX, SEM, TEM, espectroscopia Mössbauer y VSM según las técnicas descriptas en el Capítulo 3. Para complementar los análisis de rutina se realizó XPS para los compositos a base de carbón y potencial zeta para los compositos a base de arcillas.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Caracterización composicional y textural de los carbones CVII y CAII

La Tabla 6.1 muestra los parámetros texturales determinados a partir de las isotermas de adsorción de N₂ de los materiales.

Tabla 6.1. Superficie específica, volumen de microporos y volumen total de poros obtenido a partir de las isotermas de N₂.

Muestra	A_{BET} (m² g⁻¹)	V_{DR,N2} (cm³ g⁻¹)	L₀ (nm)	V_{0,97} (cm³ g⁻¹)	V_{MESO} (cm³ g⁻¹)
CV	392	0,15	0,55	0,17	0,02
CA	1029	0,40	1,6	0,42	0,02
CVII	73	0,04	3,6	0,12	0,08
CAII	836	0,35	1,6	0,50	0,15

El proceso de síntesis de las partículas magnéticas sobre los carbones disminuyó la superficie específica (A_{BET}) con respecto a los materiales de partida. Para CVII pasó de 359 m²g⁻¹ a 73 m²g⁻¹ y para CAII pasó de 1029 m²g⁻¹ a 836 m²g⁻¹. Esto se debe probablemente al bloqueo de poros por las partículas de Fe, las cuales, sintetizadas con la misma metodología pero en ausencia de carbón, tienen área específica del orden de 20 m²g⁻¹ (Comunicación privada). Además, se observó una disminución de la microporosidad. Como mencionado en el capítulo anterior, la disminución de A_{BET} y la microporosidad con la incorporación de partículas de compuestos de Fe ha sido reportada para otros materiales magnéticos obtenidos

a partir de residuos de biomasa (Almeida et al., 2017; Cazzeta et al., 2016; Spessato et al., 2020), relacionado con el bloqueo de poros por parte de los óxidos de Fe y su presencia en la superficie sin aportes significativos a la superficie específica.

Las imágenes TEM muestran la morfología romboide típica de las partículas de magnetita, distribuidas en la superficie de todo el material carbonoso de partida (Figura 6.1). Se realizó una estimación de tamaño de partículas y su desvío estándar a través de la medición de partículas de las imágenes TEM con el software ImageJ, considerando un número de partículas $n = 90$. El ajuste de la distribución normal permitió calcular un tamaño medio de 61 ± 20 nm para CVII y 52 ± 13 nm para CAII.

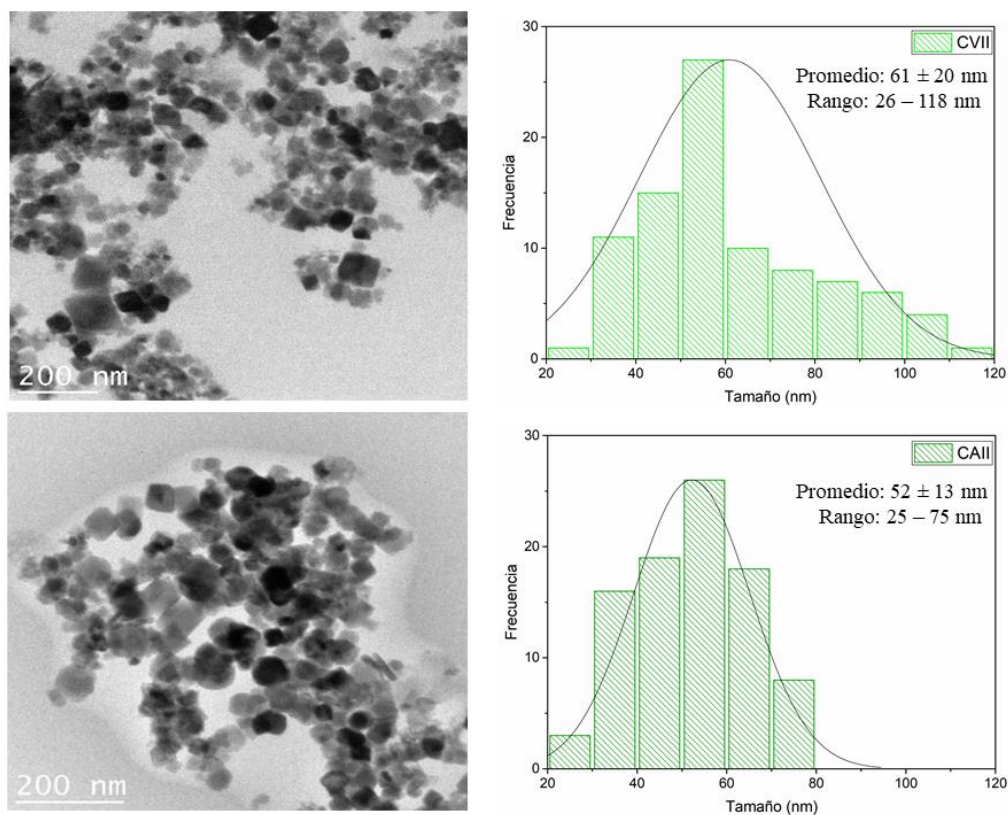


Figura 6.1. Imágenes TEM para el material CAII (arriba) y para CVII (abajo) junto con la distribución de tamaño de partículas obtenidas a partir del ajuste normal.

La identificación realizada con XPS confirmó la presencia de hierro en los compositos (Tabla 6.2). Cabe resaltar que esta técnica realiza un análisis superficial, en contraste con la composición química obtenida con el analizador elemental o estimada mediante espectroscopia Mössbauer donde el material se analiza tipo *bulk*. Esto se evidencia claramente en el porcentaje de carbono identificado. Por lo tanto, la estimación se presenta a modo descriptivo.

Tabla 6.2. Composición química (%) de CVII y CAII obtenida a partir del análisis de reconocimiento con XPS.

Muestra	C	Fe	O	K	Ca
CVII	28,5	25,7	44,1	0,54	1,19
CAII	18,2	31,0	48,2	2,1	0,47

El análisis con SEM-EDS también confirmó la presencia de Fe en los compositos y, además, permitió evidenciar la distribución homogénea de hierro en la superficie del material (Figura 6.2).

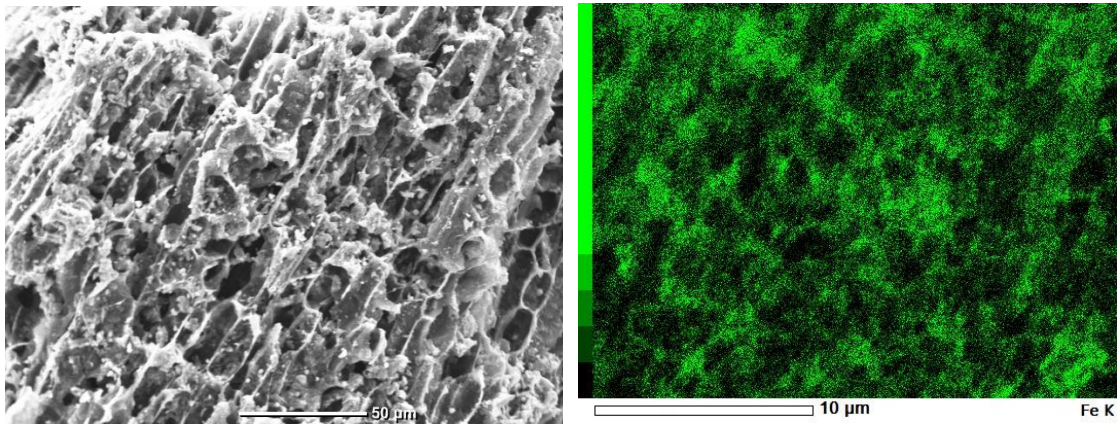


Figura 6.2. Distribución del hierro en el compuesto CVII.

A partir del análisis del difractograma se observa que ambos materiales presentaron los picos de difracción asociados a óxidos de hierro (magnetita y/o maghemita). Además, CVII presentó los picos de difracción asociados a la calcita contenida en el carbón vegetal de partida (Figura 6.3). A diferencia de CM750, donde el tratamiento ácido disolvió la calcita proveniente del carbón vegetal de partida, en esta síntesis alternativa donde el medio es alcalino, está aún presente. Por otra parte, el material CAII presentó picos de reflexión asociados únicamente a los óxidos de hierro.

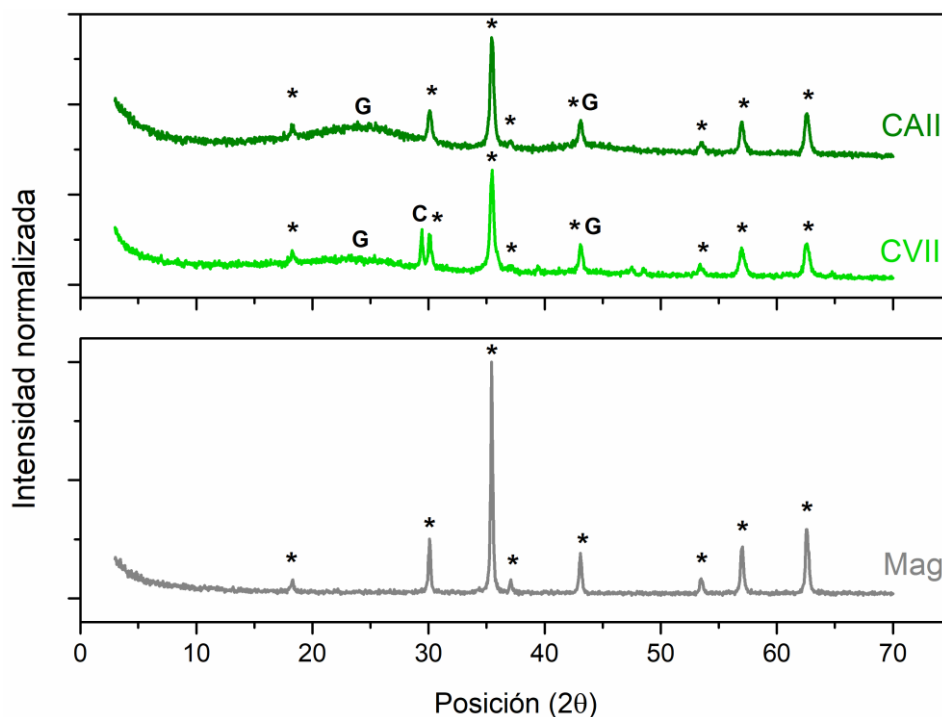


Figura 6.3. Patrones de difracción del CVII, CAII y de las partículas de Fe sintetizadas sin soporte (Magnetita - Mag). Ambas muestras presentan las bandas asociadas a los planos basales del grafito (G), los picos de difracción asociados a los óxidos de hierro (*) y CVII también a calcita (C).

Como fue presentado en la Tabla 6.2, el análisis de reconocimiento con XPS permitió obtener información de la composición química superficial de las muestras CVII y CAII (Tabla completa en el Anexo 1). Además, el análisis de alta resolución (HR-XPS) arrojó información acerca de los entornos de los elementos identificados. Los espectros correspondientes a C1s, O1s y Fe2p obtenidos mediante HR-XPS se presentan en la Figura 6.4. Se realizaron las deconvoluciones pertinentes y en el Anexo 1 se presentan las tablas que

contienen las energías de unión, FWHM y porcentajes atómicos de cada una de las deconvoluciones ajustadas.

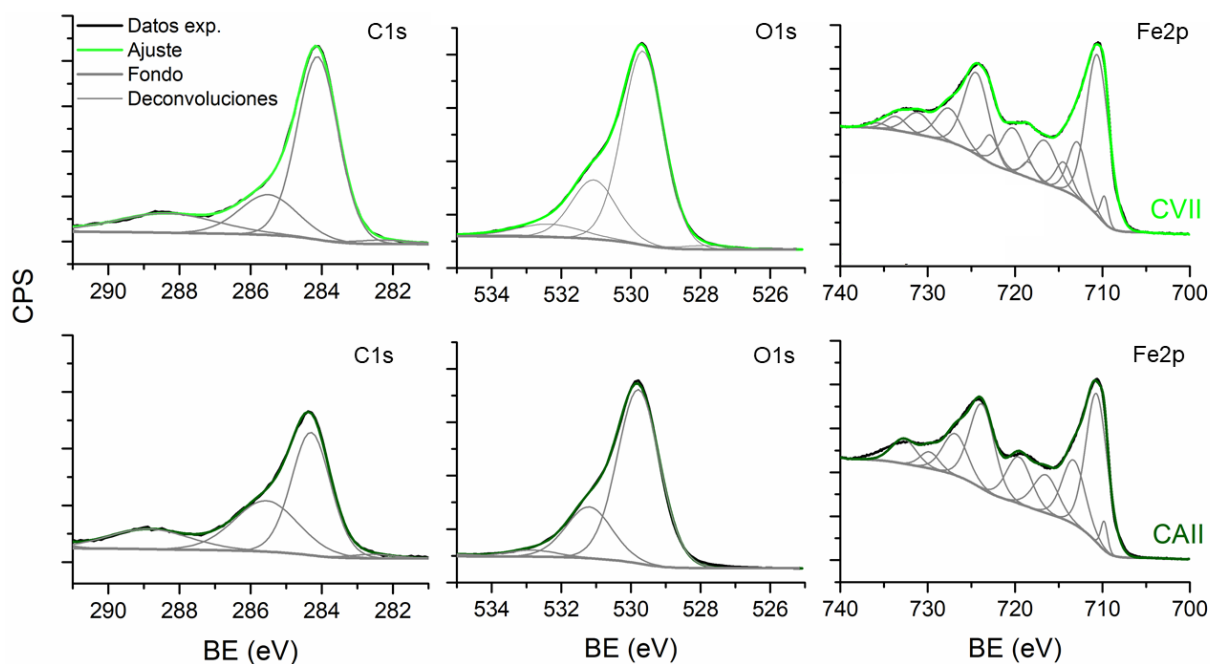


Figura 6.4. Espectros C1s, O1s y Fe2p y deconvoluciones obtenidos mediante HR-XPS para CVII y CAII.

En ambas muestras, al espectro C1s se ajustó con 3 picos, cuyas energías corresponden a las energías de unión características de los enlaces de estructuras carbonosas: el pico a 284,0 eV corresponde a enlaces C-C y C-H, mientras que el pico a 285,5 eV puede atribuirse a enlaces del tipo C-O-C y C-OH. El pico con mayor energía de unión (290,2–289,4 eV) corresponde a C=O/CO₃²⁻ (Navarathna et al., 2019; Alchouron et al., 2020; Spessato et al., 2020). También puede asociarse a grupos -COOH(R), pero dada la naturaleza alcalina de la síntesis parecería poco probable.

Al espectro O1s se le ajustaron 4 picos. Mientras que el pico principal a 530,1 eV puede asociarse a enlaces Fe–O–Fe ($\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Fe}^{3+}$ o $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$), el pico centrado en 531,0 eV puede atribuirse al enlace Fe–OH de la magnetita. Además, los picos a 532,38 y 533,63 pueden relacionarse a C–O–Fe y $\text{CO}_3^{2-}/\text{-COOH(R)}$ (Cotoruelo et al., 2011; Navarathna et al., 2019).

El espectro HR-XPS Fe2p de CVII y CAII es mucho más complejo que el de C1s y O1s, y presentó múltiples ajustes y deconvoluciones posibles. Sin dudas, el multiplete teórico de la magnetita aparece en ambas muestras. Sin embargo, también aparecen picos que pueden asociarse a otros óxidos o hidróxidos de hierro que no pueden distinguirse apropiadamente debido a que las señales se solapan. Estos resultados se discutirán con mayor profundidad junto con los resultados obtenidos de espectroscopia Mössbauer. La Figura 6.5 muestra los espectros Mössbauer para CVII y CAII y la Tabla 6.3 los parámetros hiperfinos derivados de los ajustes correspondientes.

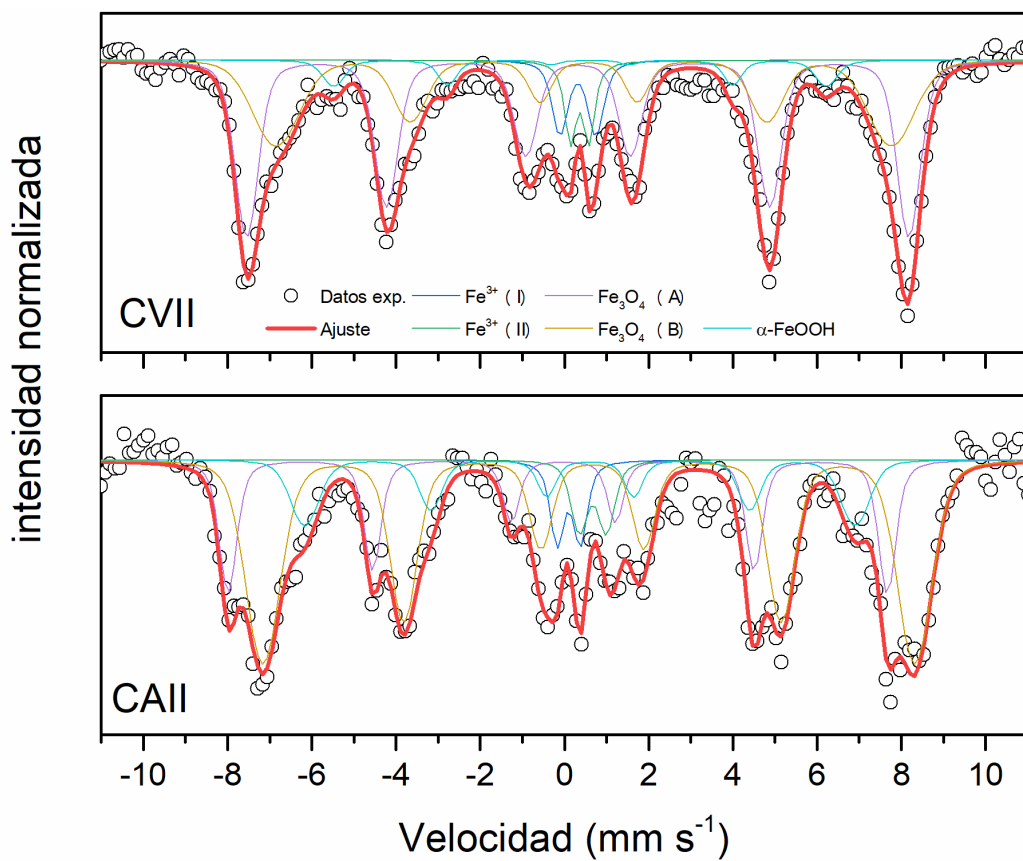


Figura 6.5. Espectros Mössbauer de las muestras CAII y CVII obtenidos a temperatura ambiente. Los círculos abiertos representan los datos experimentales mientras que las líneas sólidas representan los ajustes realizados

Tabla 6.3. Fases paramagnéticas y magnéticas de Fe obtenidos a partir del ajuste del espectro Mössbauer para CVII y CAII. δ y Δ representan el corrimiento isomérico y el corrimiento cuadrupolar en mm/s, respectivamente. H es el campo magnético hiperfino (tesla) y AER es el área espectral relativa (%) de cada fase de Fe propuesta.

Entornos paramagnéticos												
Muestra	Fe ³⁺ (I)			Fe ³⁺ (II)			Fe (g kg ⁻¹)					
	δ	Δ	AER	δ	Δ	AER						
CAII	0,10	0,55	5 ± 1	0,68	0,64	5 ± 1	108 ± 11					
CVII	0,32	0,86	6 ± 1	0,37	0,46	5 ± 1	130 ± 15					

Entornos magnéticos												
	Fe ₃ O ₄ (A)				Fe ₃ O ₄ (B)				α -FeOOH			
	δ	ϵ	H	AER	δ	ϵ	H	AER	δ	ϵ	H	AER
CAII	-0,10	-0,07	48,5	22 ± 3	0,62	-0,04	48,0	53 ± 5	0,49	-0,12	40,5	15 ± 2
CVII	0,32	0,00	48,8	50 ± 6	0,51	0,06	45,3	33 ± 5	0,49	-0,11	36,3	6 ± 1

A los espectros Mössbauer de CVII y CAII se les ajustaron dos sitios paramagnéticos de Fe³⁺, dos sitios magnéticos compatibles con la presencia de magnetita (sitios A y B) y un tercer entorno magnético, que podría ser atribuido a la formación de goethita.

Considerando que el análisis por XPS, los dobletes de Fe³⁺ paramagnético pueden asociarse a compuestos como β -FeOOH (akaganeita), Fe₅HO₈.4H₂O (ferrihidrita) y/o γ -FeOOH (lepidocrocita). El espectro Mössbauer de la akaganeita se ajusta comúnmente con dos sitios paramagnéticos ($\delta = 0,39$ mm s⁻¹ y $\Delta = 0,95$; $\delta = 0,38$ mm s⁻¹ y $\Delta = 0,55$), mientras que para la ferrihidrita y la lepidocrocita se utiliza únicamente un sitio ($\delta = 0,35$ mm s⁻¹ y Δ

= 0,62 mm s⁻¹; 0,30 mm s⁻¹ y $\Delta = 0,55$ mm s⁻¹, respectivamente) (Mccammon, 1995).

Entonces, teniendo en cuenta el parámetro de distribución, los entornos paramagnéticos de Fe en CVII podrían relacionarse con la formación de akageneita, pero también con la de lepidocrocita y ferrihidrita debido al solapamiento de las señales. Los parámetros hiperfinos de los entornos paramagnéticos para CAII no pueden asignarse fehacientemente, pero puede suponerse la formación incompleta de akageneita, teniendo en cuenta que el proceso de síntesis fue el mismo que para CVII.

Considerando que las asignaciones recién descritas son correctas, los tres compuestos de Fe mencionados deberían poder observarse en los espectros XPS, incluyendo sus picos satélites. Entonces, para la ferrhidrita deberían observarse picos a 724,5; 732,2; 710,8 y 719,3 eV; para la akaganeita: 711,0; 718,9; 724,7 y 733.5 eV y para lepidocrocita: 711,8 eV; 725,7 eV y 720,5 eV. Debido al solapamiento de picos, no es una asignación unívoca, pero los resultados obtenidos con Mössbauer y XPS parecerían ser coherentes, evidenciando la presencia de estos tres compuestos de Fe en ambas muestras.

En lo que respecta a los entornos magnéticos, si bien ambas muestras fueros ajustadas con sitios equivalentes, se observan algunas diferencias. La más notable es en relación con la magnetita. Por un lado, CVII tiene mayor concentración de esta fase que CAII. A partir de la concentración de Fe estimada de los espectros Mössbauer y el área espectral relativa de la magnetita, se estimaron concentraciones de este óxido de 81 g kg⁻¹ y 108 g kg⁻¹, para CAII y CVII, respectivamente. Por otra parte, hay diferencias en el grado de oxidación de la magnetita formada. Como fuera discutido en el Capítulo 5, en una magnetita ideal, el cociente entre el área espectral relativa del sitio B y el A es 1,8 (Vandenberghe and Grave, 2013). Si

se observan las áreas espectrales relativas obtenidas puede decirse que la magnetita formada en la muestra CAII no presenta oxidación, mientras que la formada en la muestra CVII presenta un grado de oxidación importante, habiéndose formado $\text{Fe}_{2.87}\text{O}_4$, de acuerdo con la Ecuación 5.1. Así, si bien el contenido de magnetita es mayor en CVII, la magnetita obtenida presenta además un importante grado de oxidación, lo que podría hacer que la respuesta magnética de este óxido sea menor que la de la magnetita formada en CAII. Este resultado demuestra la importancia de las características del material donde se soportan las partículas magnéticas. Otra diferencia entre las muestras radica en la concentración de goethita formada, que en la muestra CAII es el doble que la formada en CVII (en términos máscicos). Estas diferencias podrían ser relevantes a la hora de utilizar los composites como materiales adsorbentes de contaminantes con afinidad por el Fe, como el As. En términos de concentración de hierro total, no hay diferencias significativas entre las muestras, teniendo en cuenta la incertidumbre experimental del método utilizado para la estimación.

La Figura 6.6 y la Tabla 6.4 muestran los ciclos de histéresis para CVII y CAII y los parámetros derivados de las mismas, respectivamente.

Tabla 6.4. Valores de magnetización de saturación (M_s), campo coercitivo (H_c), magnetización de la remanencia (M_r) y susceptibilidad de alto campo (X_{hf}) para CVII y CAII.

	X_{hf} ($10^{-7}\text{m}^3/\text{kg}$)	M_s (Am^2/kg)	M_r (Am^2/kg)	H_c (mT)
CVII	$2,6 \pm 0,3$	$11,2 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,5$	$-6,3 \pm 0,3$
CAII	$3,8 \pm 0,3$	$10,7 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,5$	$-5,0 \pm 0,2$

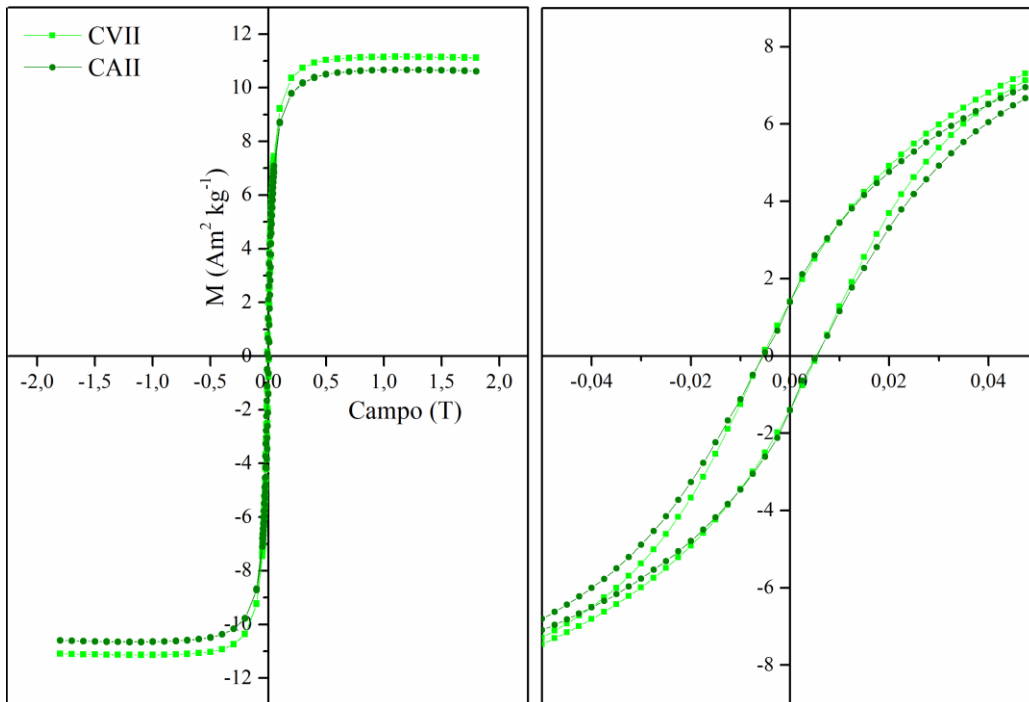


Figura 6.6. Ciclos de histéresis para CAII y CVII.

Los dos materiales presentaron valores de M_r y H_c distintos de cero, es decir, presentaron histéresis, indicando la presencia de materiales tipo ferrimagnético. Además, presentaron comportamiento paramagnético debido a que no se alcanza la saturación para campos magnéticos externos relativamente altos. Mientras que el comportamiento histórico se asocia a partículas de magnetita de tamaño mayor a 36 nm, el comportamiento paramagnético se asocia a partículas de magnetita menores a esos tamaños, confirmado por las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas por TEM.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la magnetización de saturación (M_s) se relaciona con la capacidad de manipular el material con un campo magnético externo. CVII alcanzó un valor igual a $11,2 \pm 0,5 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ mientras que CAII de $10,7 \pm 0,5 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$, por lo que, desde el punto de vista magnético, ambos materiales pueden ser manipulados por un

campo magnético externo, como se muestra en la Figura 6.7. Estos valores resultaron superiores a los de los materiales magnéticos sintetizados vía activación ácida y térmica presentados en capítulo anterior (CM400 y CM750). La magnetización similar determinada en ambas muestras se puede relacionar con la concentración y la calidad de la magnetita formada, mientras que CVII presenta mayor concentración de magnetita que CAII, en esta última la magnetita formada no presenta oxidación. Esta relación de dependencia podría hacer que las magnetizaciones de saturación de ambas muestras sean similares.



Figura 6.7. Fotografía del material CVII frente a la aplicación de un imán de neodimio en medio acuoso.

6.3.2 Caracterización composicional y textural de los compositos a base de arcilla

La Tabla 6.5 muestra el análisis químico, la fórmula estructural estimada y la superficie específica de las beidelitas y la montmorillonita sintéticas. Las muestras Bd4, Bd6 y Bd8 evidenciaron CIC reales de $0,37 \text{ meq g}^{-1}$, $0,54 \text{ meq g}^{-1}$ y $0,76 \text{ meq g}^{-1}$, respectivamente.

Tabla 6.5. Composición química (%), fórmula estructural y superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) de las beidelitas sintéticas.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F	Na ₂ O	Fórmula estructural	A _{H2O}
Bd4	57,7	30,8	8,5	3,0	Na ⁺ _{0,37} (Si ⁴⁺ _{3,36} Al ³⁺ _{0,37})(Al ₂ O ₁₀)(OH,F) ₂ ,	110±10
Bd6	46,1	46,1	3,4	4,4	Na ⁺ _{0,51} (Si ⁴⁺ _{3,49} Al ³⁺ _{0,51})(Al ₂ O ₁₀)(OH,F) ₂ ,	188 ±8
Bd8	45,1	44,1	4,6	6,2	Na ⁺ _{0,76} (Si ⁴⁺ _{3,24} Al ³⁺ _{0,76})(Al ₂ O ₁₀)(OH,F) ₂ ,	127 ±5
SMont	55,0	19,02	0,2	2,34	Na ⁺ _{0,34} (Al ³⁺ _{1,64} Mg ²⁺ _{0,37})(Si ⁴⁺ ₄)O ₁₀ (OH) _{1,95} F _{0,0} 5 4H ₂ O	-

Cabe destacar que la adsorción de nitrógeno no es la técnica adecuada para el estudio de arcillas, por lo que la determinación del área se hizo a través de la adsorción de agua. La Muestra Bd6 alcanzó la superficie específica más alta. Cabe notar que los valores obtenidos a través de las isothermas con vapor de agua fueron dos veces más grandes que los obtenidos por adsorción de N₂ en materiales análogos (Secundo et al., 2008). Esto se debe a que efectivamente la adsorción con N₂ cuantifica únicamente la superficie externa, lo que evidencia la importancia de la superficie interlamilar en los valores obtenidos. Los valores de superficie específica obtenidos pueden relacionarse, por un lado, a la concentración de Na⁺ en la intercapa y, por otro lado, a la CIC: su incremento disminuye el lugar disponible para el agua.

La Figura 6.8 muestra las imágenes SEM obtenidas y la distribución de tamaño de partículas para las partículas de Fe. Las beidelitas mostraron la morfología laminar típica de los filosilicatos con un tamaño aproximado de 1 μm . Se observó, además, la morfología

rómbica de las partículas magnéticas, con tamaños promedio de 47 ± 16 nm, 54 ± 19 nm y 60 ± 17 nm para Bd4Mag, Bd6Mag y Bd8Mag, respectivamente.

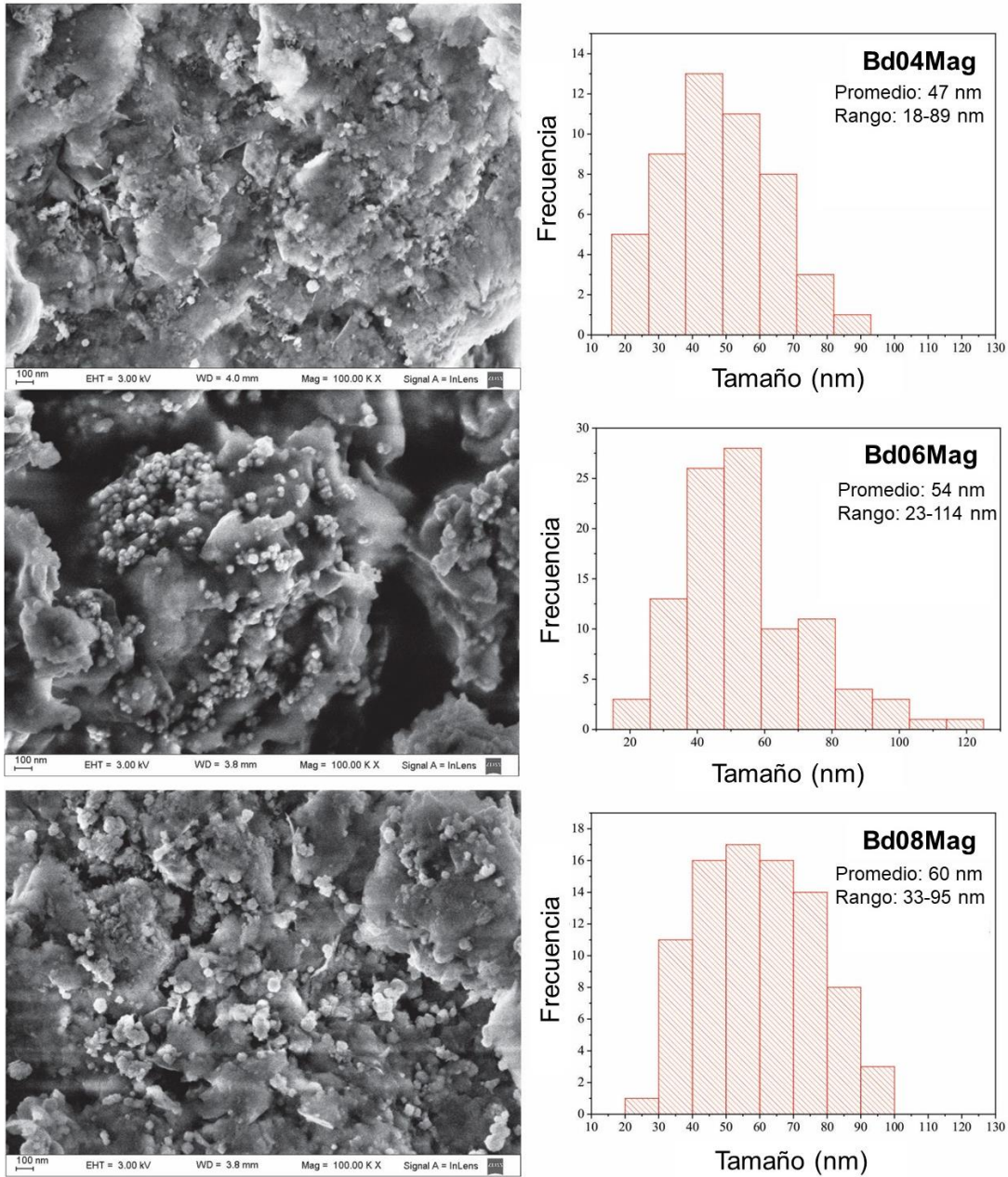


Figura 6.8 Imágenes SEM y distribución de tamaño de partículas para los composites magnéticos a base de beidellitas.

Los difractogramas de las beidellitas sintéticas mostraron los picos de difracción característicos de beidellita (Secundo et al., 2008) (Figura 6.9). Una aplicación interesante de la DRX en el estudio de materiales arcillosos es la posibilidad de determinar el espaciado basal que está asociado a la distancia entre dos láminas T:O:T. En este sentido, si se producen modificaciones estructurales, como puede ser variaciones en el espacio interlaminar por incorporación de compuestos orgánicos o inorgánicos, se verán desplazamientos en los picos característicos de las arcillas. A partir del pico de difracción correspondiente al plano 001 de las muestras Bd4, Bd6 y Bd8 se determinó un espaciado interlaminar de 1,30, 1,29 y 1,25 nm, respectivamente, lo que corresponde a un espesor de la intercapa de 0,34, 0,33 y 0,29 nm, considerando el espesor de la capa de silicatos de 0,96 nm. Para la montmorillonita, el espaciado interlaminar y el espesor de la intercapa fueron de 1,49 nm y 0,53 nm, respectivamente.

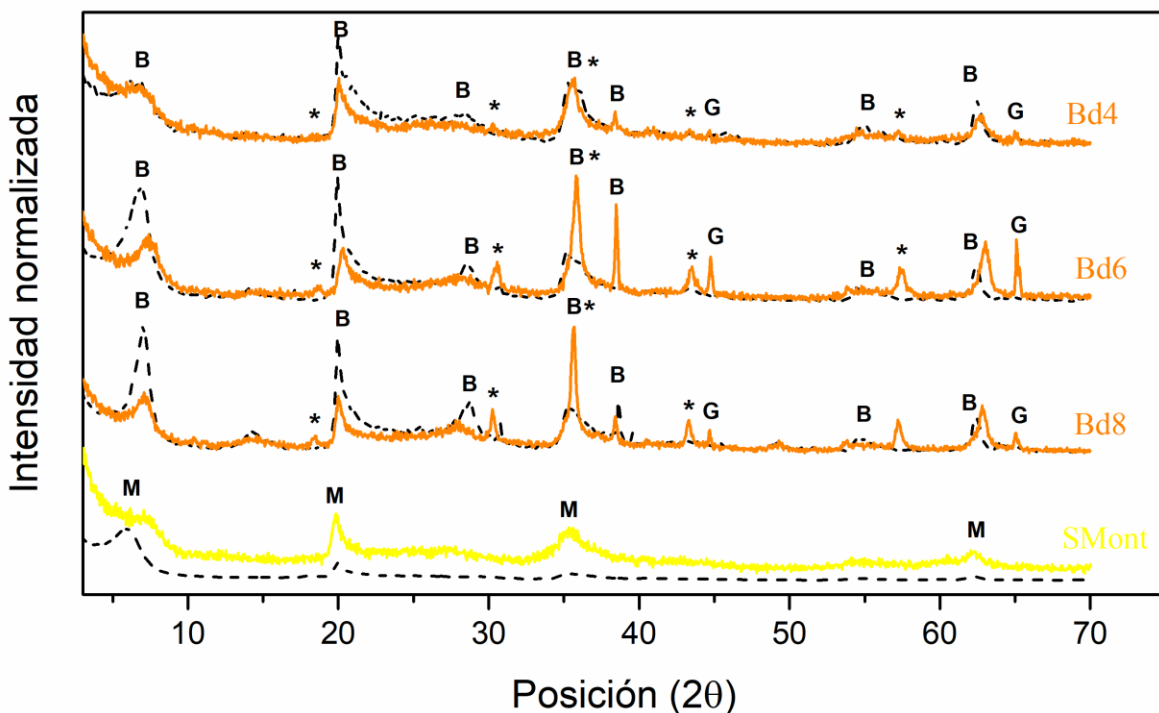


Figura 6.9 Difractogramas de las arcillas sintéticas (líneas punteadas) y sus contrapartes magnéticas (líneas sólidas). Referencias: beidellita (B), magnetita/maghemita (*), montmorillonita (M) y goethita (G).

En lo que respecta a las contrapartes magnéticas, todos los composites magnéticos derivados de beidellitas mostraron la presencia de picos de difracción correspondientes a óxidos hierro como la magnetita y la maghemita, que no se pueden distinguir por DRX como fuera discutido en el Capítulo 5. Además, se evidenciaron dos reflejos adicionales $44,8^\circ$ y $65,0^\circ$ que podrían relacionarse a goethita. Sin embargo, para la montmorillonita no se observaron dichos picos, lo que indica que no se formaron óxidos de Fe cristalinos en concentraciones detectables por DRX. Este hecho podría deberse a que se produjo una incorporación relativamente alta de Fe en la estructura interna y en la intercapa de la

montmorillonita. Esto puede evidenciarse en el corrimiento del pico de difracción del plano 001. El desplazamiento hacia la derecha del pico de difracción asociado al plano 001 evidenciaría una compresión de la capa y mientras que el desplazamiento hacia ángulos menores, una expansión de la misma. En todos los casos, el espacio interlaminar de las muestras magnéticas resultó levemente inferior que el de las muestras originales: 1,29; 1,22 y 1,23 nm para Bd4Mag, Bd6Mag y Bd8Mag, respectivamente. Esto podría indicar que hubo un intercambio de iones Na^+ por K^+ , provenientes del reactivo utilizado en la síntesis de las partículas magnéticas. Además, teniendo en cuenta que el radio del hierro es menor, esto podría indicar su incorporación en el espaciado. Esto es importante ya que la incorporación de Fe en la estructura y en la intercapa podría hacer que haya menos Fe disponible para la formación de las partículas magnéticas, ya que por el tamaño de las mismas estas no pueden crecer en esos sitios.

Nuevamente, el análisis hiperfino mediante la espectroscopía Mössbauer permitió identificar las fases de hierro y estimar la concentración del mismo en las muestras magnéticas (Figura 6.10). Cabe aclarar que el Fe localizado en el espaciado interlaminar de las arcillas no es capaz de experimentar efecto Mössbauer (Murad y Cashion, 2004), por lo que en este caso la cuantificación de Fe es relativa, ya que no tiene en cuenta el Fe localizado en dicho lugar.

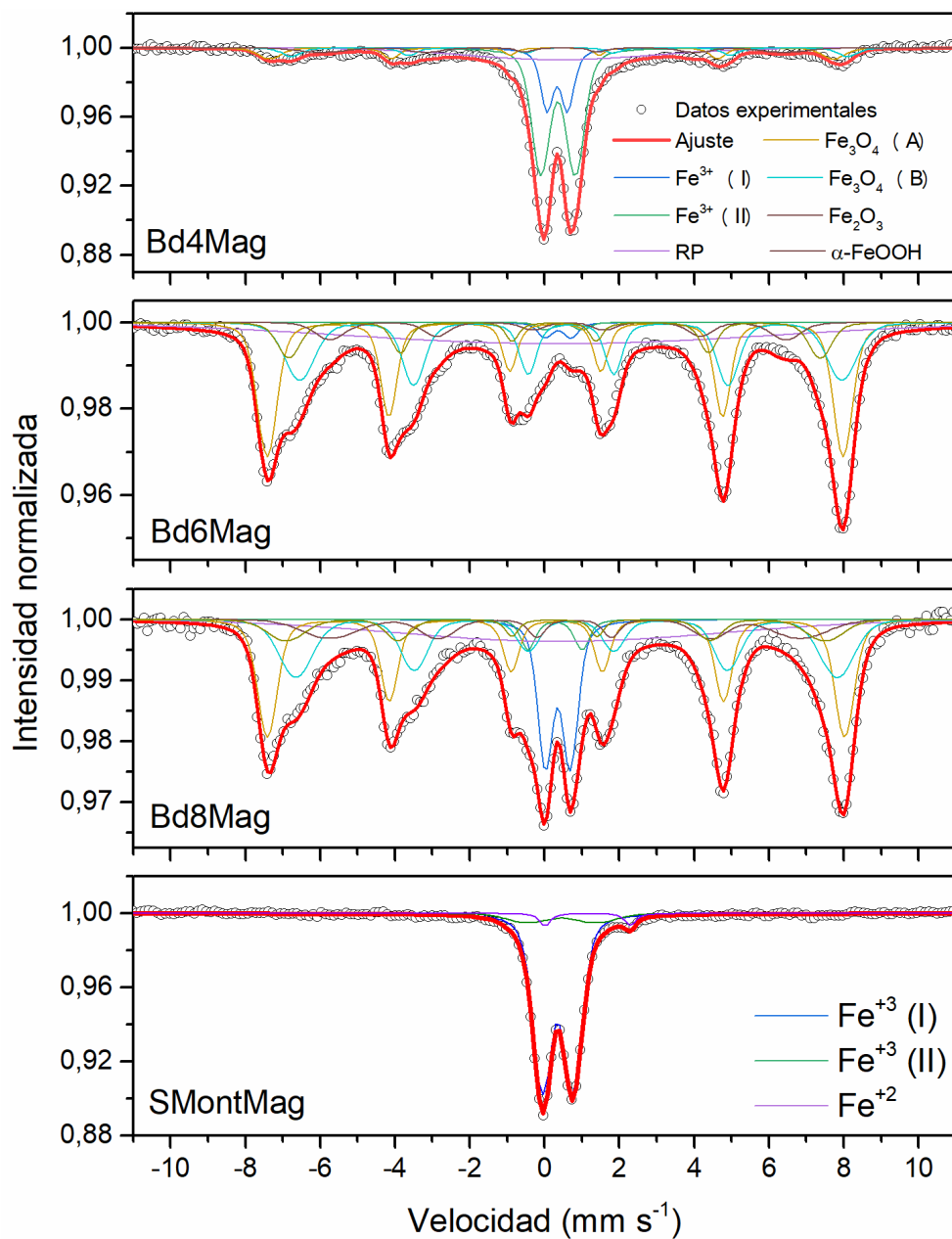


Figura 6.10 Espectros Mössbauer de los composites obtenidos a temperatura ambiente. Los círculos abiertos representan los datos experimentales mientras que las líneas sólidas representan los ajustes realizados.

Tabla 6.6. Fases paramagnéticas y magnéticas de Fe obtenidos a partir del ajuste del espectro Mössbauer para los compositos arcillosos. δ y Δ representan el corrimiento isomérico y el corrimiento cuadrupolar en mm s^{-1} , respectivamente. H es el campo magnético hiperfino (T) y AER es el área espectral relativa (%). Fe* indica la concertación de Fe en el composito, con excepción de aquel localizado en el espaciado interlaminar de la arcilla.

Entornos paramagnéticos													
Muestra	Fe ³⁺ (I)			Fe ³⁺ (II)			RP			Fe ²⁺			Fe* (g kg ⁻¹)
	δ	Δ	AER	δ	Δ	AER	δ	Δ	AER	δ	Δ	AER	
Bd4Mag	0,34	0,55	16±3	0,36	0,92	42±3	0,40	0,87	18±3	-	-	-	85 ± 7
Bd6Mag	0,36	0,70	2±1	0,51	0,98	2±1	0,37	0,90	23±3	-	-	-	142 ± 8
Bd8Mag	0,36	0,67	13±1	0,28	1,43	3±2	0,41	0,88	17±3	-	-	-	128 ± 10
SMontMag	0,35	0,81	87±5	0,46	1,84	10±4	-	-	-	1,15	2,28	4±1	89 ± 9

Entornos magnéticos														
	Fe ₃ O ₄ (A)			Fe ₃ O ₄ (B)			α -FeOOH				Fe ₂ O ₃			
	δ	H	AER	δ	H	AER	δ	H	ϵ	AER	δ	H	ϵ	AER
Bd4Mag	0,23	46,8	10 ± 1	0,67	46,1	7 ± 1	0,33	38,4	-0,11	7 ± 1	-	-	-	-
Bd6Mag	0,29	47,8	32 ± 3	0,70	45,0	25 ± 2	0,50	37,8	-0,13	6 ± 1	0,26	44,1	0	10±1
Bd8Mag	0,31	47,9	27 ± 3	0,65	44,9	22 ± 2	0,67	39,0	-0,12	10 ± 1	0,28	44,7	0	8 ± 1

Los espectros de Bd6Mag y Bd8Mag revelaron entornos magnéticos de Fe correspondientes a maghemita, goethita y magnetita. Los mismos sitios se detectaron para Bd4Mag, excepto el sitio de la maghemita, pero con áreas espectrales relativas inferiores. Además, se observó Fe en entornos paramagnéticos, con parámetros hiperfinos compatibles con los de Fe³⁺ en sitios *cis*- and *trans*- de las beidellitas, lo que indica la incorporación de Fe a la estructura de las mismas. Para la SMontMag, el hierro sólo se identificó en sitios paramagnéticos, tanto Fe³⁺ como Fe²⁺, no habiéndose detectado fases magnéticas cristalinas, como anticipado por el DRX. Estos resultados podrían indicar un alto grado de sustitución de Fe³⁺ por Si⁴⁺ en la capa tetraédrica y de Al³⁺ por Fe²⁺ y/o Fe³⁺ y de Mg²⁺ por Fe²⁺ en la capa octaédrica durante el proceso de síntesis de los compositos. Este último hecho no fue observado para el caso de las beidellitas. Así, la estructura interna de las arcillas también parece ser un factor clave en la distribución de Fe y, finalmente, en la formación de óxidos de Fe magnéticos sobre la superficie de las mismas.

La concentración más alta de Fe total se alcanzó en Bd6Mag ($142 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$), seguida de Bd8Mag ($128 \pm 10 \text{ mg kg}^{-1}$), SMontMag ($89 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1}$) y Bd4Mag ($85 \pm 7 \text{ mg kg}^{-1}$). Entonces, tanto la concentración de Fe total como la concentración de Fe en cada entorno (concentración total ponderada por el AER) resultó diferente en cada muestra. Como se vio en el capítulo anterior, esto puede tener injerencia en la etapa posterior de remoción de contaminantes, tanto en la manipulación indirecta del composito, así como en la eficiencia de remoción de contaminantes afines al hierro.

Dentro de las fases de Fe determinadas para las beidellitas, la magnetita y la maghemita son los óxidos de hierro que tiene la mayor respuesta magnética. La

concentración total de magnetita para Bd4Mag, Bd6Mag y Bd8Mag resultó de 14,5 mg g⁻¹, 80,9 mg g⁻¹ y 62,7 mg g⁻¹, respectivamente, mientras que la de maghemita fue de 14,2 mg g⁻¹ para Bd6Mag y 10,2 mg g⁻¹ para Bd8Mag, y despreciable para la muestra Bd4Mag. Estos resultados sugieren que la muestra Bd6Mag podría ser, desde un punto de vista magnético, el material con mayor respuesta magnética y, por ende, más fácil de manipular con un campo magnético externo. Los resultados aportados por VSM (Figura 6.11 y Tabla 6.7) mostraron que la magnetización de saturación fue mayor para Bd6Mag (13,7 Am² kg⁻¹), seguida de Bd8Mag (11,1 Am² kg⁻¹) y de Bd4Mag (3,5 Am² kg⁻¹), de acuerdo con lo esperado. La SMontMag fue el material con menor magnetización de saturación (1,6 Am² kg⁻¹), lo que también está en acuerdo con los resultados obtenidos por DRX y espectroscopia Mössbauer.

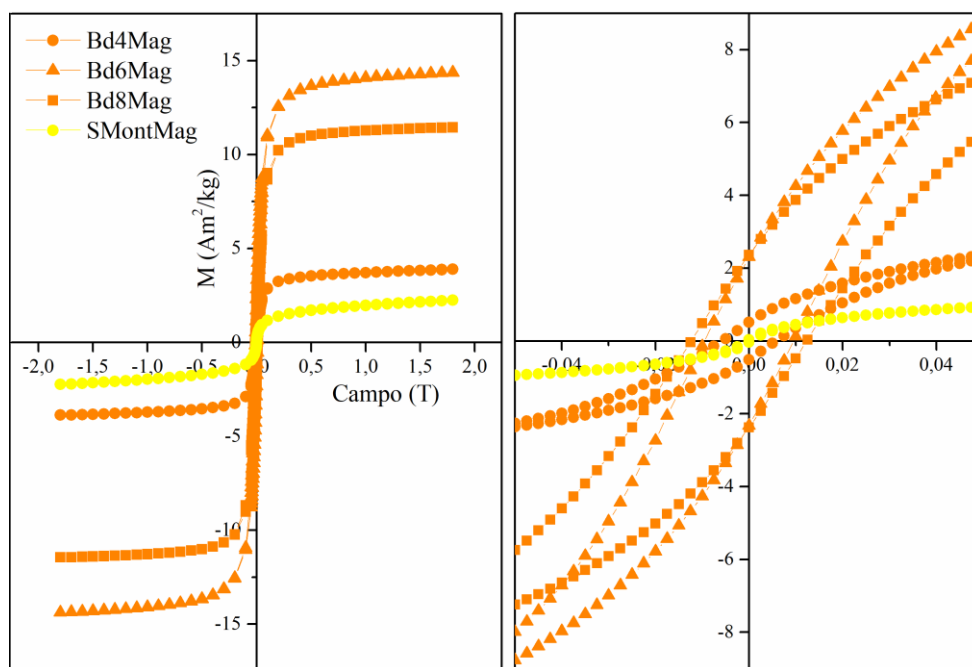


Figura 6.11 Ciclos de histéresis para las beidellitas y montmorillonitas magnéticas.

Tabla 6.7 Magnetización de saturación (M_s), campo coercitivo (H_c), magnetización de la remanencia (M_r) y susceptibilidad de alto campo (X_{hf}) para los compositos de arcilla-óxidos de Fe.

	X_{hf} ($10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	M_s ($\text{Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	M_r ($\text{Am}^2 \text{ kg}^{-1}$)	H_c (mT)
Bd4Mag	$2,9 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,3$	$15,3 \pm 0,4$	$-6,3 \pm 0,5$
Bd6Mag	$5,8 \pm 0,5$	$13,7 \pm 0,7$	$2,3 \pm 0,3$	$-8,8 \pm 0,6$
Bd8Mag	$3,6 \pm 0,3$	$11,1 \pm 0,9$	$2,4 \pm 0,3$	$-17,5 \pm 0,9$
SMontMag	$4,5 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	0,003	0,25

La magnetización de saturación de Bd6Mag y Bd8Mag fue similar a la obtenida para los carbones CVII y CAII. Además, fue superior a la observada con el mismo método de síntesis en una montmorillonita natural (Barraqué et al., 2018). De los otros parámetros obtenidos, también se puede observar que las tres beidellitas magnéticas mostraron histéresis (valores de H_c y M_r distintos de cero), y los valores de X_{hfi} indicaron la presencia de partículas paramagnéticas con tamaños menores a 36 nm. Esto fue corroborado con las imágenes SEM. Por el contrario, SMontMag no mostró histéresis (valores de H_c y M_r tendientes a cero), indicando la ausencia de nanopartículas de magnetita con tamaños mayores a 36 nm y, según lo visto por DRX y Mössbauer, de nanopartículas magnéticas en general.

6.4 Conclusiones parciales

Se sintetizaron dos compositos magnéticos a partir de carbón, uno en base a carbón vegetal local y otro disponible comercialmente, y se caracterizaron en lo que respecta a la composición, textura y propiedades magnéticas. La síntesis de oxidación alcalina en presencia de nitratos permite la nucleación y crecimiento de partículas magnéticas sobre el carbón vegetal, pero con el adicional de prescindir del uso de ácido concentrado y mufla de alta temperatura. Entonces, esta síntesis ofrece una vía alternativa y sencilla para obtener carbones con respuesta magnética adecuada, alcanzando valores de magnetización de saturación superiores a los de los materiales presentados en el capítulo anterior. De igual manera, en medio acuoso, el carbón puede ser removido de manera práctica con un imán de neodimio, facilitando el proceso de manipulación indirecta.

Con respecto a los materiales base, se evidenciaron diferencias texturales y composicionales entre los compositos finales obtenidos. Para los compositos derivados de carbón, CVII mostró una menor superficie específica y microporosidad que CAII. Además, la concentración de Fe y la distribución entre las fases magnéticas fue diferente: CVII presentó mayor contenido de magnetita, pero en estado oxidado y menor contenido de goethita. Estas diferencias del material de partida sobre las propiedades de las partículas de hierro sintetizadas no sólo fueron evidentes para los dos carbones ensayados, sino también para los otros materiales soporte incluidos. Para los compositos derivados de arcillas se evidenció que se formaron distintas fases de hierro, según el tipo de arcilla y según la capacidad de intercambio catiónica. En concordancia, la respuesta magnética de los compositos fue variable, obteniéndose incluso un material (SMontMag) sin fases magnéticas

evidentes y sin histéresis. Esto indicaría que, si bien la síntesis es sencilla y reproducible, la selección del material soporte es un factor clave en las características del composito final. A su vez, la presencia y distribución de las distintas fases de hierro puede ser una variable de interés al momento de analizar los resultados de remoción de arsénico ya que se sabe que, por ejemplo, los diferentes óxidos de Fe poseen distinta afinidad por dicho contaminante.

Capítulo 7.

Pruebas de remoción de arsénico con materiales seleccionados

7.1 Introducción

Como fuera mencionado en los antecedentes, diversos materiales adsorbentes y compositos magnéticos derivados de ellos han sido propuestos para la remoción de arsénico. Teniendo en cuenta que las características globales del agua, constituyentes mayoritarios y minoritarios, son un factor clave en la selección de la tecnología de remoción de arsénico, estudiar la capacidad de adsorción de los materiales en condiciones naturales es un requisito para avalar la elección de la tecnología propuesta. Sin embargo, es necesaria una preselección de materiales y definición de condiciones de trabajo, y los ensayos exploratorios en laboratorio son una herramienta útil para hacer estos primeros estudios.

En este contexto, los objetivos específicos de este capítulo son:

- 1) Estudiar la capacidad de los materiales sintetizados de remover As(III) y As(V) de aguas artificialmente contaminadas (agua destilada con concentración conocida de As) en sistemas *batch*.
- 2) Estudiar la capacidad de los materiales preseleccionados de remover arsénico de aguas naturalmente contaminadas en sistemas *batch* a escala laboratorio.

3) Evaluar las diferencias en la capacidad de adsorción de los materiales sobre la base de las características composicionales, texturales, estructurales, magnéticas e hiperfinas.

7.2 Materiales y métodos

Para los ensayos de sorción de arsénico en solución acuosa se utilizaron los materiales presentados y caracterizados previamente: CV, CV15, CM400, CM750, CVII, CA, CAII (carbones) y SMont, Bd4, Bd6, Bd8, SMontMag, Bd4Mag, Bd6Mag, Bd8Mag (arcillas sintéticas). Se incorporó un material de referencia muy utilizado en la remoción de As, la alúmina activada (GibFlash), sintetizado a partir de la gibbsita (*commodity*) en el laboratorio específicamente para este estudio. El proceso de obtención y la caracterización se presentan en el Anexo 2.

7.2.1 Ensayos de remoción de arsénico

7.2.1.1 Preparación de las soluciones de arsénico

Las soluciones de trabajo de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) y As(V) se prepararon como se describió en la sección 4.2.5.2 y se ajustó el pH de las soluciones a 7,7 para trabajar en el rango de las aguas naturales. Se seleccionó dicha concentración inicial ya que, como se mencionó, es 10 veces mayor que el valor recomendado por la OMS y es representativo de las concentraciones encontradas en diversas aguas naturales de la Provincia de Buenos Aires, si bien, como se mencionó en la introducción, hay pozos donde la concentración de As en agua presenta valores mucho más elevados.

7.2.1.2 Preparación de los sistemas batch

Se pesó una masa fija de los materiales en botellas ámbar y se agregó el volumen correspondiente de solución $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) ó As(V) de manera tal de mantener una relación sólido/líquido en 5 g L^{-1} . Se cerraron las botellas herméticamente y se colocaron en un homogeneizador rotativo (20 rpm) por 24 horas a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Luego de transcurrido el tiempo de contacto deseado, se filtró el sólido con papel de filtro convencional y se almacenó el sobrenadante para la determinación de la concentración remanente de As. Los *batch* se prepararon por triplicado para cada material y se realizaron 3 blancos sin agregado de material para evaluar la recuperación y así descartar remoción de As por otros mecanismos (precipitación por cambios de pH, adsorción en recipiente o filtro, etc.). Este procedimiento se repitió, para algunos materiales preseleccionados, con agua natural recolectada de diversos puntos de la provincia de Buenos Aires, como se describirá en la sección 7.2.2.4.

7.2.1.3 Cuantificación de arsénico

Para la cuantificación de arsénico se realizó un tratamiento previo de las muestras, como se describió en la sección 4.2.3.5. En matraces de 25 mL se colocaron secuencialmente: 0,25 mL de HCl concentrado y luego la muestra hasta enrasar y 0,3 g de cisteína (agente reductor). Luego de 24 horas de reposo se cuantificó utilizando un espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas (Agilent Technologies 4100).

7.2.1.4 Recolección y caracterización de las muestras naturales de agua

Se realizó un relevamiento de aguas de distintas ciudades de la Provincia de Buenos Aires (Figura 7.1 y Tabla 7.1) en octubre de 2019. Se tomaron 8 muestras de agua en casas o terrenos de particulares.

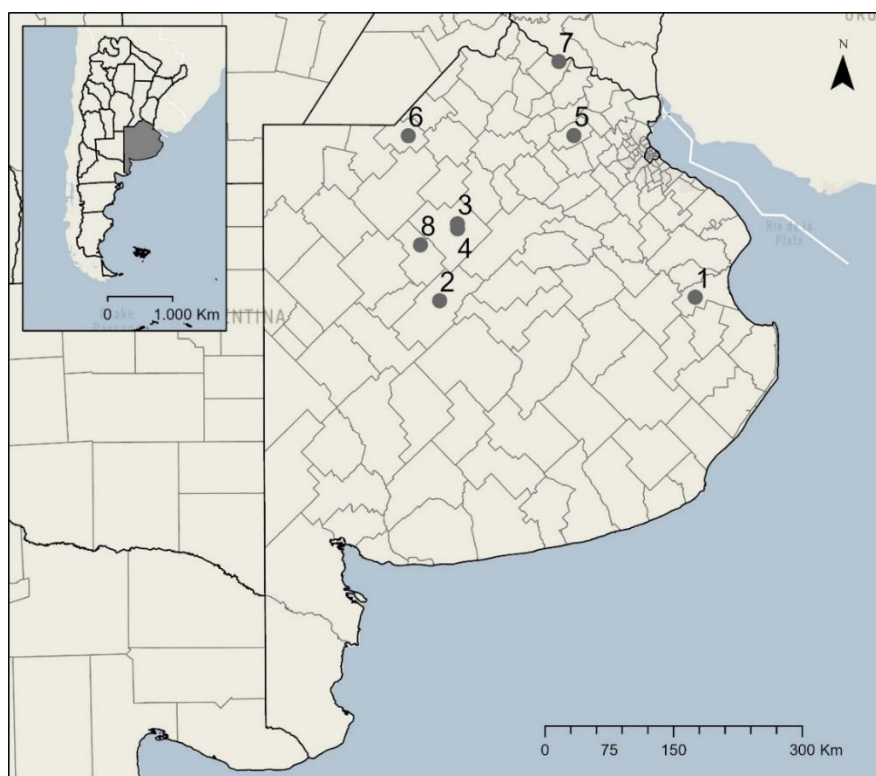


Figura 7.1. Sitios relevados en la Provincia de Buenos Aires.

Tabla 7.1. Identificación de las muestras de agua natural relevadas.

Muestra	Coordenadas (Latitud/Longitud)	Partido	Fuente -Profundidad (m)
1	-36.083069/-57.797139	Castelli	Pozo - 30
2	-36.217737/-61.101993	Bolívar	Pozo - 30
3	-35.406394/-60.893243	9 de Julio	Pozo - 4,0
4	-35.459102/-60.889119	9 de Julio	Pozo – 40
5	-34.446501/-59.439923	San Andrés de Giles	Pozo – 30
6	-34.491652/-61.539715	Leandro N. Alem	Agua de Red
7	-33.676472/-59.660130	San Pedro	Agua de Red
8	-35.635774/-61.363520	Carlos Casares	Pozo - 7,0

En los sitios definidos se tomó una muestra de 20 L de agua en bidones de polietileno, previamente enjuagados con la misma agua de muestra, y hasta su análisis, se preservaron a 4 ± 2 °C en heladera. Se les realizó un análisis colorimétrico semicuantitativo con tiras reactivas de arsénico de rango 0,005 – 0,010 – 0,025 – 0,05 – 0,10 – 0,25 – 0,50 mg/L (Test Arsénico MQuant®, Merck) para corroborar la presencia de dicho contaminante y proceder a caracterizar en detalle las muestras de agua (Figura 7.3).

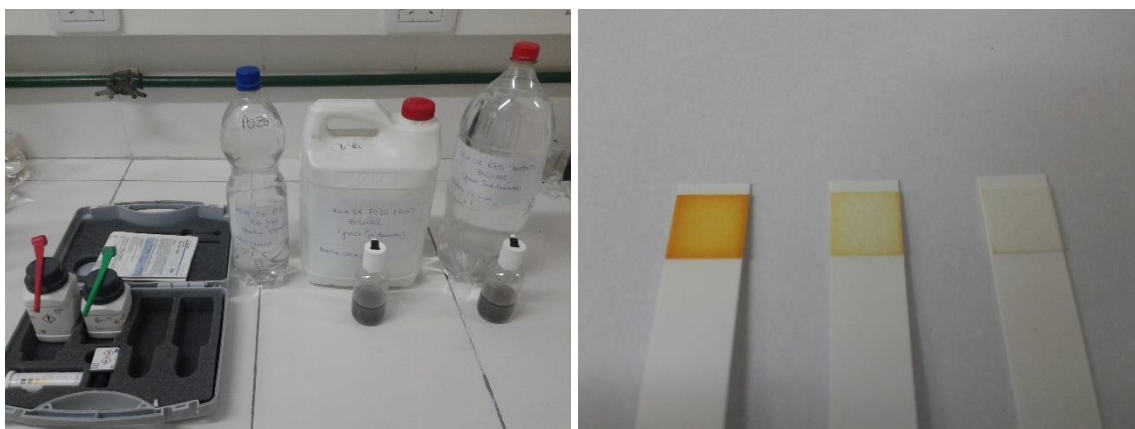


Figura 7.3. Kit para determinar semicuantitativamente la concentración de arsénico en las muestras de agua. Los colores obtenidos en las tiras reactivas se contrastan con la escala provista por el kit.

Para la caracterización fisicoquímica de las aguas, se determinó el pH por método potenciométrico con un peachímetro HANNA® HI9827 y la conductividad eléctrica con un conductímetro HANNA® HI98304. Además, se determinaron los iones mayoritarios (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), alcalinidad y dureza utilizando metodologías adaptadas de la Asociación Americana de Salud Pública (APHA) (American Public Health Association, 2018). Brevemente, calcio y magnesio se obtuvieron por titulación con EDTA, sodio y potasio con un espectrofotómetro de llama, carbonatos y bicarbonatos por titulación con ácido clorhídrico y cloruros por titulación con nitrato de plata. La concentración de sulfatos se determinó por el método turbidimétrico, la de fósforo reactivo se determinó por colorimetría, utilizando el método del ácido ascórbico, y la de nitratos por espectrofotometría UV ($\lambda = 220$ y 275 nm). La concentración total de arsénico

en las muestras seleccionadas para los ensayos se determinó con el protocolo y el instrumental ya descrito.

7.3 Resultados y discusión

7.3.1 Ensayos de remoción de arsénico en aguas sintéticas

La Figura 7.4 muestra las capacidades de adsorción y eficiencias de remoción de As(III) y As(V) obtenidas para los distintos materiales en el ensayo con aguas sintéticas.

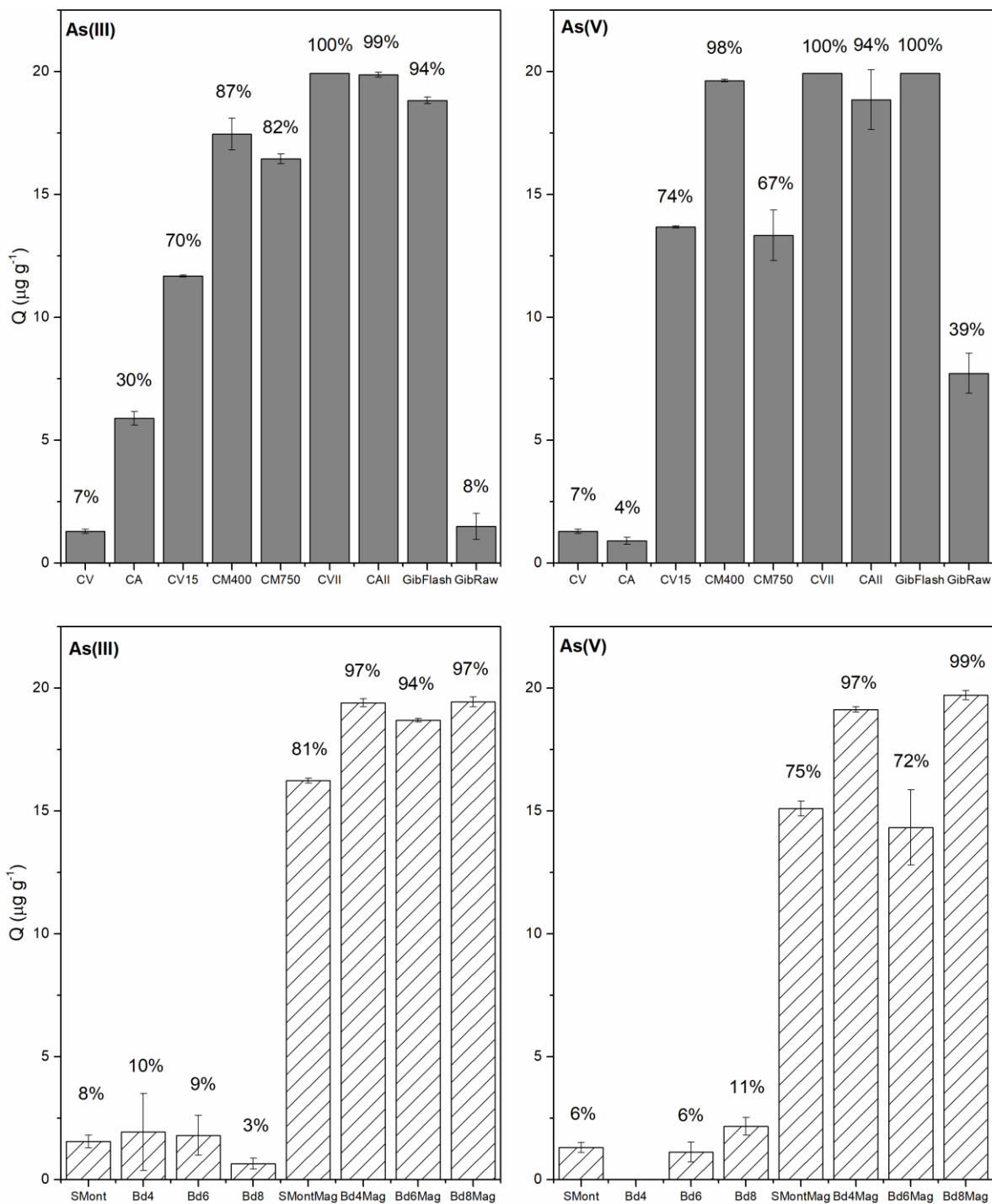


Figura 7.4 Capacidad de adsorción ($\mu\text{g g}^{-1}$) de As(III) y As(V) para los materiales sintetizados luego de 24 horas de contacto en sistemas *batch* (relación sólido/líquido 5 g L^{-1} , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,7$; $n=3$). Se informa la eficiencia de remoción (%) en cada caso.

Con respecto al material de referencia, cabe notar que la gibbsita tratada térmicamente (GibFlash) aumentó significativamente su capacidad y eficiencia de remoción con respecto al material sin tratamiento térmico (GibRaw), alcanzando valores de 94 % y 100 % para As(III) y As(V), respectivamente, como era esperable según la literatura.

Con respecto a los carbones, los materiales de partida (CV y CA) mostraron capacidad de remoción de arsénico mucho más bajas que aquellas observadas para los materiales modificados, indicando que los distintos tratamientos -tanto la activación con CO₂ como la incorporación de partículas de óxidos de Fe- fueron eficaces en términos de aumentar la capacidad de remoción de As. Se puede inferir que la superficie específica determinada por BET (A_{BET}) parecería no influir significativamente en la adsorción de As, dado que CA es, entre los carbones, el material que presenta mayor superficie (1039 m²g⁻¹) pero su capacidad de adsorción es relativamente baja, similar a la de CV, que presenta una superficie de 358 m²g⁻¹.

Si se comparan los materiales modificados, puede observarse que los que mayor eficiencia de remoción presentan (>90 %) tanto para As(III) como para As(V), , teniendo en cuenta la incertidumbre experimental, son los compositos -específicamente CM400, CVII y CAII-, y alcanzan la eficiencia de remoción del material de referencia (GibFlash). Para avanzar en el entendimiento de las mayores capacidades de adsorción, la Tabla 7.2 resume los resultados obtenidos en cuanto al contenido de Fe y su distribución en las distintas fases, así como también la superficie específica.

Tabla 7.2. Concentración de Fe total y concentración de cada una de las fases determinadas por espectroscopia Mössbauer. Se presenta la superficie específica y sombreado se resaltan los materiales con mayor capacidad de adsorción de As.

Muestra	Fe	Fe³⁺(I)	Fe³⁺(II)	Fe₃O₄	α-FeOOH	Fe₂O₃	A_{BET}
	(g kg⁻¹)	(g kg⁻¹)	(g kg⁻¹)	(g kg⁻¹)	(g kg⁻¹)	(g kg⁻¹)	(m² g⁻¹)
CAII	108±11	5±1	5±1	82±7	16 ± 3	-	836
CVII	130±15	8±2	7±2	107±10	8 ± 2	-	73
CM400	142±15	7±2	-	115±10*	-	-	351
CM750	141±15	3±2	-	99±10	-	39±5	598

* Incluye el sitio magnético que no pudo fehacientemente ser asignado ni a magnetita ni a maghemita.

Se evidencia que la superficie específica tampoco parece ser un factor relevante en la adsorción de As, ya que CVII y CM400 presentan superficies específicas relativamente bajas, comparadas con los otros materiales modificados y, sin embargo, poseen las mayores eficiencias de remoción. A partir de los datos de concentración de Fe puede inferirse que no solo es importante la concentración de Fe en las muestras, sino también su distribución en las distintas fases, es decir, tanto la presencia como la distribución de Fe parecen ser factores determinantes en la adsorción de As en las condiciones estudiadas. Mientras que CM750 presenta concentración de Fe total similar a CVII y CM400, estas dos presentan mayor capacidad de adsorción de As. Estas dos muestras poseen mayor concentración de magnetita que el resto de los composites magnéticos y, además, fórmulas oxidadas.

En este aspecto, se ha reportado que los distintos compuestos de hierro poseen distinta afinidad por los iones arsenito y arseniato, y algunos autores lo han atribuido particularmente

al grado de cristalinidad de los compuestos de hierro formados y al tamaño de las partículas sintetizadas. Por ejemplo, Wen et al. (2017) obtuvieron muestras de composites magnéticos a partir de residuos de té a diferentes temperaturas de tratamiento térmico y se observó que con el incremento de la temperatura (300-500 °C), la cristalinidad y el tamaño de las partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aumentó, lo que produjo una disminución en la remoción de As.

Con respecto a las arcillas, en todos los casos los precursores sintéticos (SMont, Bd4, Bd6 y Bd8) tuvieron capacidades de adsorción y eficiencias de remoción muy bajas, inferiores a 11 %. Los composites magnéticos, en cambio, presentaron eficiencias de remoción superiores al 80 % para As(III) y 72 % para As(V). Por un lado, las curvas de potencial Z no indicarían un cambio en la carga neta superficial con la incorporación de las partículas de hierro (Anexo 1.4), por lo que la mayor capacidad de remoción de las arcillas magnéticas con respecto a las arcillas originales no se debería a un aumento en las fuerzas de atracción electrostática. Resulta interesante que incluso para SMontMag, donde no se detectaron óxidos de hierros cristalinos (DRX) ni entornos magnéticos (Mössbauer), la remoción mejoró de todas maneras, por lo que la modificación con hierro, incluso a través de la incorporación en la intercapa (y no como óxido cristalino), fue necesaria para mejorar la eficiencia de remoción.

7.3.2 Ensayos de remoción de arsénico en aguas naturales con carbones

Las aguas naturales se caracterizaron en términos de los constituyentes mayoritarios y al contenido inicial de arsénico (Tabla 7.3). Para todos los parámetros fisicoquímicos de rutina, las aguas se contrastaron con los límites establecidos por el Código Alimentario

Argentino para agua potable, cuando existieran. Las muestras de agua son composicionalmente muy variables, incluso en una misma región.

Todas las aguas presentan pH neutros o levemente alcalinos, en concordancia con el rango establecido en el CAA. Con respecto a la CE, las muestras 2, 3 y 8 presentan valores relativamente altos, indicando una mayor presencia de sales que en las demás muestras. Mientras que las Muestras 3 y 8 corresponden a pozos poco profundos, la Muestra 2 corresponde a un pozo de 30 metros, por lo que no habría, en principio, relación entre la CE y la profundidad de la perforación. Con respecto a la alcalinidad, que es una medida de la capacidad buffer del agua y está definida por el contenido de carbonatos y bicarbonatos, el CAA no establece un límite. Sin embargo, si se tienen en cuenta las Normas Mínimas de Calidad de Agua de AySA, se observa que prácticamente todas las muestras superan el valor de $400 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ de alcalinidad definido, excepto por la Muestra 1. Con respecto a cloruros, las Muestras 2, 3 y 8 superan el umbral establecido en el CAA. Teniendo en cuentas las Normas Mínimas de Calidad de Agua de AySA que es de 250 mg L^{-1} , la muestra 6 tampoco tendría calidad de agua potable. Con respecto al As, todas las muestras tuvieron concentraciones por encima del valor recomendado por la OMS ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

Tabla 7.3 Caracterización fisicoquímica de las aguas relevadas. CE: conductividad eléctrica; CAA: Código Alimentario Argentino,

Parámetro	Muestra 1 (Castelli)	Muestra 2 (Bolívar)	Muestra 3 (9 de Julio)	Muestra 4 (9 de Julio)	Muestra 5 (Giles)	Muestra 6 (Vedia)	Muestra 7 (San Pedro)	Muestra 8 (Casares)	Límite CAA
pH	8,19	7,37	7,49	7,81	7,62	8,07	7,03	7,53	6,5 – 8,5
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	506	4020	4680	1840	1315	2085	1200	4300	-
Carbonatos (mg L^{-1})	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
Bicarbonatos (mg L^{-1})	396,5	1386	1537	693	512	542	693	934	-
Cloruros (mg L^{-1})	42,5	905	606	167	107	320	85	1174	< 350
Sulfatos (mg L^{-1})	3,9	26,4	30,1	7,4	15,9	65,8	17,5	-	< 400
Fosfatos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	23,0	400,0	231,9	30,5	38	141,8	nd	251,8	-
Nitratos (mg L^{-1})	-	23	49,3	75,5	94,3	10,7	117,3	160,4	< 45
Calcio (mg L^{-1})	16,8	17,6	22	11	4,4	2,2	4,4	17,6	-
Magnesio (mg L^{-1})	11,3	88,4	40,9	22,4	34,3	9,2	44,8	42,2	-
Sodio (mg L^{-1})	162,5	600	850	350	225	400	238	950	-
Potasio (mg L^{-1})	7,0	32	28	14,5	14	14	16	21	-
Alcalinidad ($\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	325	1137	1260	568	420	444	568	766	-
Dureza ($\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	89,3	412,5	225,5	121	154	44	198	220	< 400
Arsénico total ($\mu\text{g L}^{-1}$)	107	25-50**	50-100**	79	25-50**	100-150**	10-25**	50-100**	< 10

nd: no detectado. (**) Test semicuantitativo.

Para los ensayos en *batch* con los materiales preseleccionados carbonosos se utilizó el agua de Castelli (Muestra 1) y una de las aguas de 9 de Julio (Muestra 4). Esta selección se realizó teniendo en cuenta que las muestras de agua exhibieron características fisicoquímicas diferentes, pero con calidad aceptable para un tratamiento sencillo de potabilización. La Figura 7.5 muestra los resultados obtenidos.

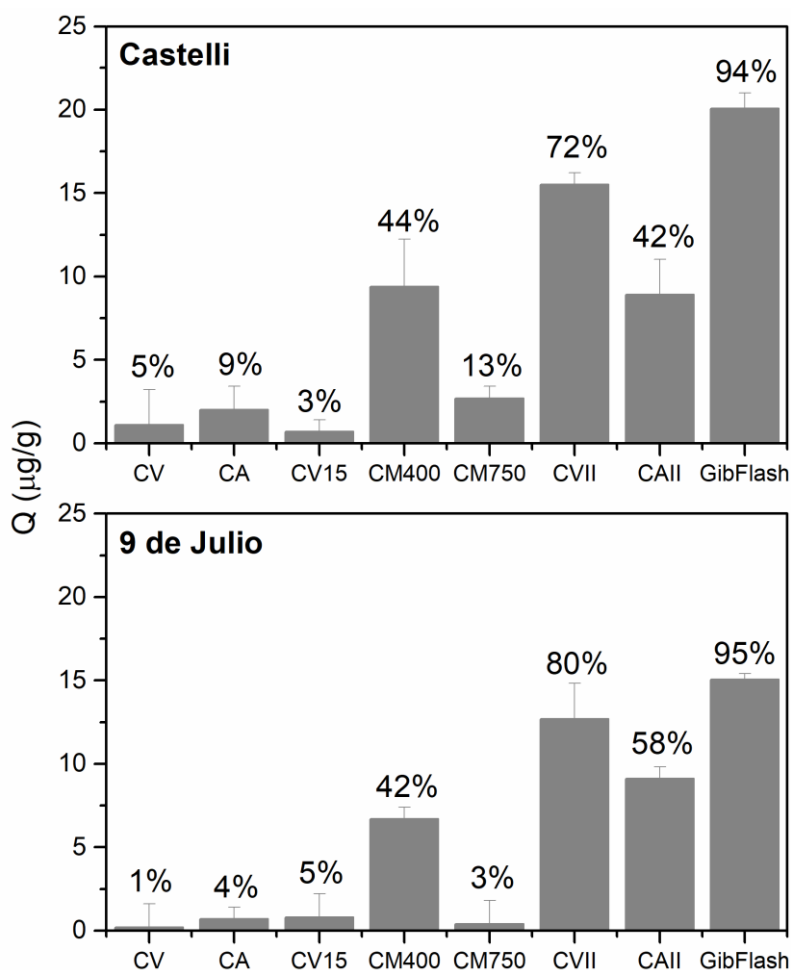


Figura 7.5 Capacidad de sorción de As para los materiales seleccionados luego de 24 horas en contacto con las aguas naturalmente contaminadas de Castelli (arriba) y 9 de Julio (abajo). Se informa el porcentaje de remoción con respecto a la concentración inicial en cada caso.

Tanto para la Muestra 1 como para la Muestra 4, el material de referencia (GibFlash) logró remociones altas (95 % aproximadamente), como en los ensayos de aguas sintéticas, alcanzando capacidades de sorción de $20 \mu\text{g g}^{-1}$ y $15 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. A continuación, el material carbón magnético CVII fue el que alcanzó las mayores capacidades de remoción $15,5 \mu\text{g g}^{-1}$ y $12,7 \mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente, lo que corresponde a 72 % y 80 % de eficiencia de remoción. Mientras que GibFlash alcanzó valores de As residuales menores a los estipulados por la OMS ($6 \mu\text{g L}^{-1}$ para Castelli y $4 \mu\text{g L}^{-1}$ para 9 de Julio), CVII alcanzó valores menores al vigente en el CAA ($30 \mu\text{g L}^{-1}$ y $16 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente).

En aguas naturales, si bien las tendencias se repiten con respecto a los materiales más eficientes, la capacidad de remoción de arsénico disminuye para todos los materiales en comparación con los valores obtenidos en los ensayos con aguas sintéticas. Esto podría estar relacionado con los mecanismos de remoción, pero más precisamente con la competencia química entre los diferentes iones presentes en el agua: ahora existen otros iones que compiten con el As por los sitios de sorción. En lo que respecta a los materiales modificados con hierro, en general, la remoción de oxoaniones con compositos magnéticos a base de carbón se produce mediante varios mecanismos (Figura 7.6), entre ellos la quimisorción, específicamente mecanismos de complejación (Li et al., 2017), o interacciones electroestáticas con los óxidos metálicos superficiales cargados positivamente (Sizmur et al., 2017). Navarathna et al. (2019) y Alchouron et al. (2020) propusieron una serie de posibles estructuras de complejos magnetita-arseniato. Por su parte, la precipitación es un mecanismo que suele ser descartado, porque es un proceso termodinámicamente desfavorable en las condiciones de trabajo. En general, los DRX de los carbones post remoción no evidencian la formación de precipitados cristalinos de As (Vithanage et al., 2017; Amen et al., 2020). La

reducción de As(V) a As(III) tampoco parece ser un mecanismo significativo (Amen et al., 2020). En esta línea de dilucidación de mecanismos, Fan et al. (2018) realizó extracciones químicas selectivas sobre compositos magnéticos saturados con As y observó que la mayor proporción de As se asoció a óxidos/hidróxidos amorfos de Fe (52,26%) indicando la formación de complejos de esfera interna, seguido por mecanismos de adsorción específicos sobre óxidos de Fe amorfos y cristalinos (28,23 %), una proporción residual (18,38 %) asociada a la incorporación del As a la estructura cristalina de los óxidos de Fe o a la fase carbonizada y solo una pequeña proporción presente en la fracción intercambiable (1,13 %), indicativo de que el intercambio aniónico de complejos de esfera externa es despreciable.

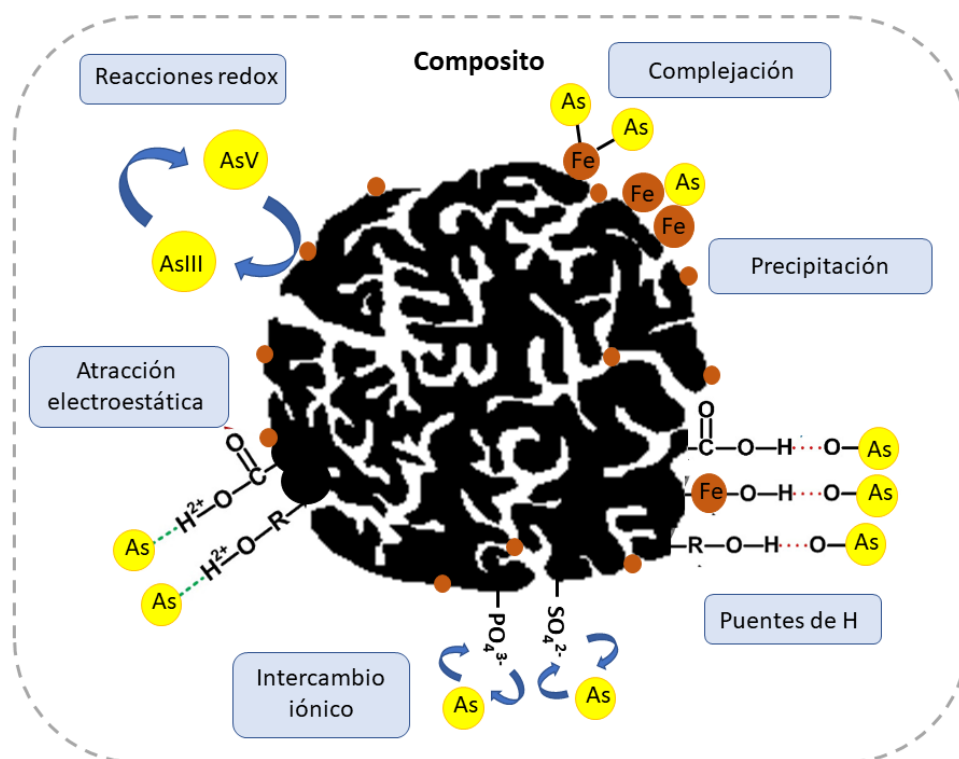


Figura 7.6 Esquema de los mecanismos de remoción reportados para arsénico en carbones adaptado de Benis et al (2020).

Específicamente, es sabido que existe una fuerte competencia entre el fosfato y el arseniato por la complejación en los grupos activos en las superficies de los óxidos, debido a la similitud estructural de los aniones y su afinidad por las superficies de óxidos y silicatos (Amen et al., 2020). Una medida aproximada de esta afinidad viene dada por el valor de la carga positiva central compartida por cada oxígeno del oxoanión. Cuanto mayor es la carga negativa efectiva, más fuerte es el enlace formado entre el anión y la superficie del óxido o silicato. El anión fosfato y arseniato tienen igual valor de la carga negativa efectiva (-0,75). Entonces, así como el anión fosfato muestra una elevada tendencia a formar enlaces covalentes con los óxidos de hierro, también lo hará el arseniato, compitiendo por los sitios de reacción (Domenech y Peral, 2006). Por ejemplo, en un estudio de interferencia con fosfatos (rango de concentraciones de 0,1–10mM), Zhu et al. (2015) reportó disminuciones en la eficiencia de remoción de As de entre 66,8–86,2 %. Teniendo en cuenta la relevancia relativa de los mecanismos descritos, la presencia de iones interferentes, específicamente fosfatos, podría explicar la diferencia observada entre los ensayos en aguas sintéticas y aguas naturales.

Se observa, además, que la capacidad de adsorción de los materiales difiere entre las aguas naturales: las capacidades de remoción son mayores para Castelli que para 9 de Julio. Si se retoma lo planteado en el párrafo anterior, se puede observar que la concentración de constituyentes del agua es mayor en 9 de Julio, incluidos los fosfatos, por lo que la interferencia podría ser mayor también.

En lo que respecta al material activado físicamente con CO₂ (CV15), también se observó una disminución en su capacidad de remoción con respecto a los ensayos en aguas sintéticas. Como ya se discutió en el Capítulo 4, suele aceptarse que una mayor superficie

específica junto con el volumen y distribución de tamaño de poros (micro-, meso- y macro-) puede promover la mejor difusión del As en los canales del carbón y el acceso a nuevos sitios activos superficiales. Sin embargo, como en este trabajo, otros estudios han reportado bajas remociones con carbones caracterizados por tener altas superficies y volúmenes de poros, lo que sugiere que hay muchos factores y mecanismos que gobiernan la remoción de arsénico, resultando en grandes variaciones en la capacidad de adsorción de los materiales carbonosos (Vithanage et al., 2017). Teniendo en cuenta los mecanismos propuestos (Figura 7.6), la disminución en la remoción de CV15 en aguas naturales puede ser atribuida igualmente a los iones interferentes.

7.3.3 Propiedades magnéticas posremoción

En lo que respecta a las propiedades magnéticas después de la remoción en aguas naturales, los materiales conservan la capacidad de ser manipulados mediante un campo magnético externo, presentando valores de magnetización de saturación similares, dentro de la incertidumbre experimental, a los que presentaban antes de remover As (Tabla 7.5).

Tabla 7.5. Valores de magnetización de saturación (M_s), campo coercitivo (H_c), magnetización de la remanencia (M_r) y susceptibilidad de alto campo (X_{hf}) para las muestras magnéticas post remoción.

Muestra	χ_{hf} ($10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$)	M_s (Am^2/kg)	M_r (Am^2/kg)	H_c (mT)
CAII-As	$3,0 \pm 0,3$	$9,9 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$	-5 ± 2
CVII-As	$3,0 \pm 0,3$	$10,4 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,1$	-5 ± 2
CM400-As	$3,3 \pm 0,4$	$4,2 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,1$	-15 ± 3
CM750-As	$1,3 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$	-12 ± 3

7.4 Conclusiones parciales

Los ensayos de remoción de As con aguas sintéticas corroboraron la necesidad de incorporar modificaciones en los materiales de partida, ya sean carbones o arcillas, para mejorar la capacidad y eficiencia de remoción, ya que en todos los casos los materiales modificados tuvieron mejor performance que los materiales de partida (sin modificar).

Con respecto a los ensayos con aguas naturales, se relevaron 8 aguas de Provincia de Buenos Aires y todas tuvieron una concentración de As superior a la recomendada por la OMS. Se seleccionaron 2 aguas con características fisicoquímicas diferentes y en los ensayos se observó que luego de GibFlash, el material de referencia, CVII, CAII y CM400 fueron los materiales con las mayores eficiencias de remoción. Además, se observó que hubo una disminución en la capacidad de remoción de todos los materiales con respecto a los ensayos

en aguas sintéticas, asociado probablemente a la competencia con los iones fosfatos presentes en el medio.

Cabe destacar que las concentraciones utilizadas en este estudio fueron elegidas sobre la base de valores comúnmente observados en aguas naturales de la provincia de Buenos Aires. Estas concentraciones son, desde el punto de vista de la salud humana, relativamente altas, pero desde el punto de vista químico, relativamente bajas. Así, es muy probable que los materiales estudiados puedan ser utilizados repetidas veces antes de lograr su saturación. En este sentido, para avanzar más en el conocimiento de estos materiales, es relevante realizar estudios de adsorción más profundos, variando el tiempo de contacto, relación sólido/líquido, y sobre, todo, la concentración de arsénico utilizada: esta última variación permitirá determinar entre otros parámetros, mediante el ajuste con isothermas de adsorción, la capacidad máxima de adsorción de los materiales. Asimismo, la realización de estudios de adsorción sucesivos con concentraciones del orden de las determinadas en la provincia de Buenos Aires es crucial. Estos ensayos permitirán también comparar los materiales con aquellos reportados en la bibliografía. Por este motivo, continuar estudiando el comportamiento de los materiales en términos cinéticos y termodinámicos cobra relevancia a futuro. Además, las arcillas magnéticas mostraron capacidades altas, lo que las vuelve relevantes también para estudios a futuros.

Cabe destacar que, si bien son necesarias pruebas para estudiar la regeneración o reutilización de los compositos magnéticos, la disposición final del material sería compatible con la producción de cerámicos locales. El adsorbente saturado de arsénico podría inmovilizarse en materiales de cerámica roja para la construcción (ladrillos). Por un lado, los óxidos de As son formadores de vidrio al igual que los de Si, por lo que podrían contribuir,

si se los mezcla con las tierras correspondientes, a la sinterización del material cerámico final. Por otra parte, todas las mezclas utilizadas para fabricar ladrillos poseen materia orgánica que no solo contribuye a la autococción sino también a la generación de poros una vez combustionada. En este caso, el carbón presente en el composito podría contribuir a la formación de la porosidad del cerámico. Los materiales cerámicos semivitrificados, como lo son este tipo de ladrillos, podrían encapsular el As en una fase vítrea o semivítrea y favorecer así la inmovilización e inertización del contaminante.

Otro resultado relevante es que el material utilizado como referencia, GibFlash, fue obtenido directamente de gibbsita calcinada, sin mayores procesamientos (como por ejemplo el descrito para obtener la Alúmina Bayer). Esto daría pie para ensayar a futuro la bauxita, que es la materia prima de donde se obtiene y contiene, además de gibbsita como mineral, arcilla y óxidos de hierro. Esto la vuelve muy atractiva ya que si se calcina convenientemente como se hizo con la Gibbsita flash a 600 °C, el material resultante contendría además de alúmina activa, óxidos de hierro activos y un compuesto amorfo –metacaolín- que, aunque no contribuya a la retención de As, haría que la materia prima a utilizar sea mucho más económica que la Gibbsita sintética. Cabe aclarar que aunque se ha tomado como referencia la GibFlash debido a su modo simple de preparación y su eficiencia de remoción, el composito CVII posee una ventaja adicional: puede separarse muy fácilmente del agua con la que estuvo en contacto por aplicación de un campo magnético. De esta manera puede utilizarse no solo en columnas rellenas como cualquier otro material que pueda cumplir la función deseada, sino en reactores tanque con un sistema magnético de separación.

Capítulo 8.

Pruebas de remoción de paracetamol con materiales seleccionados

8.1 Introducción

Como se presentó en los antecedentes, existe una amplia gama de contaminantes emergentes que generan preocupación hoy en día. En este capítulo, se tomó como compuesto modelo al paracetamol ya que es un medicamento de venta libre y de gran consumo en la actualidad. Además, posee una estructura molecular simple con altas densidades de cargas negativas dadas por sus dos grupos funcionales, un fenol y una amida secundaria. Las nubes de electrones correspondientes a los átomos de dichos grupos, sumados a los electrones π resonantes del núcleo aromático, hacen que ésta droga sea afín para interactuar con la superficie de adsorbentes como carbón.

El objetivo de este capítulo es estudiar la capacidad de adsorción de paracetamol de algunos materiales preseleccionados en sistemas *batch* a escala laboratorio y evaluar las diferencias observadas en torno a las características de dichos materiales.

8.2 Materiales y métodos

8.2.1 Preparación de las soluciones de paracetamol

Se preparó una solución madre de paracetamol (Acros Organics, grado analítico) de 200 mgL^{-1} (pH medido = 6,5). Las soluciones utilizadas para los diferentes ensayos se realizaron por dilución con agua destilada de la solución madre.

8.2.2 Estudio exploratorio

Se realizó un estudio exploratorio para seleccionar aquellos materiales que pudiesen ser eficientes en la adsorción de paracetamol, para luego realizar estudios más detallados. Para ello, se puso en contacto el material con una solución de 10 mg L^{-1} , con una relación sólido/líquido de 1 g L^{-1} . Se aplicó agitación continua con homogeneizador a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y, luego de 24 horas de contacto, se tomó una alícuota y se determinó la concentración de paracetamol remanente por espectrometría UV, como descrito en la sección 4.2.5.1.

8.2.3 Estudios cinéticos y termodinámicos

Los estudios cinéticos y termodinámicos se llevaron adelante para aquellos materiales preseleccionados de la etapa anterior.

8.2.3.1 Estudio cinético y modelado

Las cinéticas de adsorción son estudios de la variación de la cantidad adsorbida por unidad de masa en función del tiempo. Permiten, entre otros parámetros, averiguar el tiempo en

el que el sistema alcanza el equilibrio. Para los estudios cinéticos, se puso la masa de carbón en contacto con la solución de paracetamol en frascos de vidrios de manera tal de alcanzar la relación sólido líquido de 1 g L⁻¹ y se colocaron en baño termostático a 20 °C con agitación como descrito en la sección anterior. Luego del tiempo de contacto deseado, se tomó una alícuota y se determinó la concentración de paracetamol como ya se describió. Los ensayos se realizaron por duplicado.

Como mencionado en el Capítulo 4, la capacidad de adsorción del contaminante se determinó según:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{W} V \quad (8.1)$$

donde q_t es la cantidad removida del analito (mg g⁻¹) al tiempo t , C_o es la concentración inicial del analito (mg dm⁻³), C_t es la concentración remanente del analito en solución al tiempo t (mg dm⁻³), V es el volumen (dm⁻³) de solución y W es el peso (g) del material utilizado para el ensayo.

Para el modelado de los datos experimentales, se aplicaron distintas aproximaciones matemáticas que se resumen en la Tabla 8.1 y se describen a continuación con mayor detalle:

Tabla 8.1. Resumen de los modelos cinéticos aplicados para la sorción de paracetamol.

Modelo	Expresión	Simplificación*
Pseudo primer orden (PPO) (Lagergren, 1898)	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$q_t = q_e(1 + e^{-k_1 t})$
Pseudo segundo orden (PSO) (Ho and McKay, 1999)	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$
Difusión intrapartícula (DIP) (Weber and Morris, 1963)	$q_t = K_d \sqrt{t} + C$	
Elovich (Elovich and Larinov, 1962)	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$	$q_t = \frac{1}{\beta} (1 + \ln \alpha \beta t)$

* Dadas las condiciones de borde $q_t = 0$ para $t = 0$, y $q_t = q_t$ para $t = t$.

Referencias generales: q_t corresponde a la capacidad de adsorción en el tiempo t (mg g^{-1}) y q_e corresponde a la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g^{-1}).

El modelo propuesto por Lagergren, conocido como de pseudo primer orden (PPO), es una de las primeras ecuaciones conocidas para describir cinéticas de adsorción de sistemas sólido-líquido y está representada por la ecuación en la Tabla 8.1; donde el parámetro k_1 es la constante de velocidad de PPO (min^{-1}). Para muchos sistemas se observa que el modelo describe adecuadamente los datos para los primeros minutos de interacción y no para todo el intervalo de tiempo estudiado.

El modelo de pseudo-segundo orden (PSO) plantea la ecuación que se presenta en la Tabla 8.1; donde el parámetro k_2 es la constante cinética de PSO en el equilibrio (min^{-1}). k_2 normalmente depende de las condiciones experimentales como la concentración inicial del

adsorbato, el pH de la suspensión, la temperatura, entre otros. El producto $k_2 q_e^2$ representa la tasa inicial de adsorción, h ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$).

El tiempo medio de reacción ($t_{1/2}$), que es el tiempo requerido para que el adsorbente remueva el 50% de la concentración del adsorbato en el equilibrio, es una medida de la tasa de adsorción. Para PPO y para PSO, las expresiones se indican en la ecuación 8.2 y 3.3, respectivamente:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (8.2)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (8.3)$$

Para materiales porosos, es necesario tener en cuenta la difusión de las moléculas de adsorbato en los poros como un posible proceso que controla la velocidad de adsorción. La expresión matemática del modelo de difusión intrapartícula (DIP) es la indicada en la Tabla 8.1; donde el parámetro K_d es la constante de velocidad de la difusión intrapartícula ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$) y C es la adsorción inicial (mg g^{-1}).

Por último, la ecuación de Elovich, de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que la superficie del sólido es energéticamente heterogénea y por ello los sitios activos de adsorción presentan diferentes energías de activación. Se basa en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea, donde ni la desorción ni interacciones entre las especies adsorbidas pueden sustancialmente afectar la cinética. La ecuación de Elovich, presentada en la Tabla 8.1; incluye a los coeficientes α y

β . El coeficiente α representa la velocidad de quimisorción inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) y β está relacionado con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción (g mg^{-1}).

8.2.3.2 Isotermas de adsorción y modelado

Para obtener las isotermas de adsorción, se realizaron sistemas *batch* como los descriptos para las cinéticas, pero se varió únicamente la concentración inicial del analito entre 5 y 200 mg L^{-1} (temperatura entre 20-40 °C, $\text{pH}_i = 6,5$ y sin regulación, relación sólido-líquido de 1g L^{-1} y el tiempo de contacto definido a partir de las cinéticas). La capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) se calculó según la ecuación 3.4. Los ensayos se realizaron por duplicado.

El ajuste de modelos a las isotermas de q_e vs. C_e permite estudiar la capacidad de adsorción de los materiales a distintas concentraciones iniciales de manera tal de obtener la capacidad máxima y analizar la afinidad de éstos por el adsorbato. Asimismo, permite inferir si los sitios de adsorción del material son homogéneos u heterogéneos. Hay diferentes aproximaciones que se pueden utilizar para ajustar a los datos experimentales, algunas basadas en un modelo físico de adsorción; otras empíricas (Al-Ghouti and Da'ana, 2020). En la Tabla 8.2 se recopilan aquellas utilizados en este trabajo.

Tabla 8.2. Resumen de las aproximaciones estudiadas para la sorción de paracetamol.

Modelo	Expresión
Langmuir (Langmuir, 1916)	$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich (Freundlich, 1906)	$q_e = K_F (C_e)^{1/n}$
SIPS (Foo and Hameed, 2010)	$q_e = \frac{q_m (K_a C_e)^n}{1 + (K_a C_e)^n}$
BET (Brunauer et al., 1938)	$q_e = \frac{q_m K_{BET} C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (K_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]}$

Referencias generales: q_e corresponde a la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g^{-1}), y C_e es la concentración en el equilibrio (mg g^{-1}). Langmuir: K_L es la constante de Langmuir (L mg^{-1}), q_m es la capacidad de adsorción de la monocapa (mg g^{-1}); Freundlich: K_F es la constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n}(\text{dm}^3)^{1/n} \text{g}^{-1}$) y n es el exponente de Freundlich (adimensional); SIPS: K_a (L mg^{-1}) es una constante de afinidad de adsorción; Modelo BET: K_{BET} (L mg^{-1}) es la constante BET y C_s (mg g^{-1}) es la concentración de saturación de paracetamol en agua.

Las aproximaciones más comunes que involucran dos parámetros son las de Langmuir y Freundlich. En el modelo de Langmuir, K_L es la constante de Langmuir (L mg^{-1}) y q_m es la capacidad máxima de adsorción de la monocapa (mg g^{-1}). En la ecuación de Freundlich, K_F es la constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n}(\text{dm}^3)^{1/n} \text{g}^{-1}$) y n es el exponente de Freundlich (adimensional). Mientras que el modelo de Langmuir asume una adsorción monocapa sobre una superficie con un número finito de sitios energéticamente equivalentes y sin interacción entre las moléculas adsorbidas, la aproximación de Freundlich es una ecuación empírica basada en la adsorción sobre una superficie con sitios energéticamente heterogéneos. Supone interacciones entre las moléculas adsorbidas y también asume que existe un número infinito

de sitios de reacción disponibles. Sin embargo, no permite determinar una capacidad de adsorción máxima (q_m) como es el caso de Langmuir.

Además, se estudió el ajuste mediante la ecuación SIPS, que es un modelo de tres parámetros que combina los de Langmuir y Freundlich, donde q_m (mg g^{-1}) y K_a (L mg^{-1}) refieren a la capacidad máxima de adsorción del material y la constante de afinidad de adsorción, respectivamente, y n es el exponente (adimensional), que considera sistemas de adsorción heterogéneos. Cabe resaltar que cuando $n=1$, la expresión resultante es igual a la del modelo de Langmuir y cuando la concentración de equilibrio o el parámetro K_a se aproximan a cero, la ecuación se reduce a la expresión de Freundlich.

Finalmente, para comportamientos de tipo multicapa se deben ajustar otros modelos como la ecuación BET en fase líquida, donde K_{BET} (L mg^{-1}) es la constante BET y C_s (mg g^{-1}) es la concentración de saturación de paracetamol en agua.

Los ajustes y la obtención de los parámetros y sus errores correspondientes se realizaron utilizando el software correspondiente y la bondad de los ajustes se determinó considerando el R^2 del ajuste y la desviación estándar normalizada ΔG (Foo and Hameed, 2010) según:

$$\Delta G (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right)^2}{n - 1}} \quad (8.4)$$

donde, q_{exp} es el dato experimental, q_{cal} es el valor predicho por el modelo y n es la cantidad de puntos experimentales considerados para el ajuste.

8.3 Resultados y discusión

8.3.1 Estudio exploratorio con carbones

La Figura 8.1 muestra la capacidad de adsorción de paracetamol de los materiales carbonosos sintetizados.

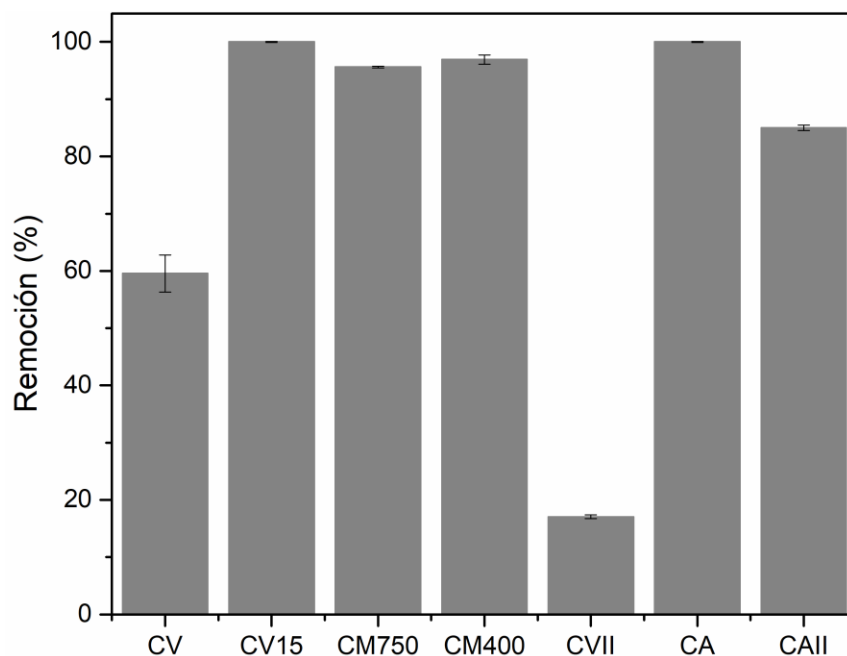


Figura 8.1 Ensayo exploratorio de remoción de paracetamol para los materiales carbonosos sintetizados. Condiciones: relación sólido/líquido 1 g L^{-1} , 10 mg L^{-1} de concentración inicial, agitación constante, 24 horas de contacto y a 20°C .

Para paracetamol, la eficiencia de remoción de los materiales fue relativamente buena, con porcentajes superiores al 80%, excepto CV y CVII. Para los materiales modificados CV15, CM400 y CM750, la eficiencia fue mayor que para el precursor CV. Sin embargo, para los compositos magnéticos CVII y CAII, la eficiencia fue menor que la de sus

respectivos precursores CV y CA, contrario a lo observado para arsénico. Esto puede deberse a la reducción de la superficie específica debido al crecimiento de las partículas de Fe como ya se mencionó en el capítulo correspondiente. Si bien CM750 y CM400 también tienen partículas magnéticas y aumentaron la eficiencia de remoción, esos materiales sufrieron una oxidación ácida previa lo que pudo haber influido en los resultados obtenidos.

A partir de los resultados del ensayo exploratorio, se decidió estudiar más en profundidad la capacidad de adsorción de algunos de los materiales sintetizados como CV, CV15, CM750 y CM400 ya que lograron remociones cercanas al 100%. Si bien CA y CAII también lograron remociones prácticamente completas, se priorizó el estudio de los materiales derivados del carbón vegetal casero sintetizado en el Capítulo 4.

8.3.2 Estudios cinéticos de paracetamol para CV y CV15

La Figura 8.2 muestra las cinéticas de paracetamol para CV y CV15 para concentraciones iniciales variables (10, 20 y 40 mg L⁻¹). Mientras que CV tardó 3 días en alcanzar el equilibrio, CV15 alcanzó el equilibrio en 1 hora para $C_0 = 10$ mg L⁻¹ y 4 horas para $C_0 = 40$ mg L⁻¹. Además, para el material activado con CO₂, la remoción de paracetamol en el equilibrio fue completa para las tres concentraciones iniciales ensayadas. Para CV, únicamente fue completa para la menor concentración (Tabla 8.3).

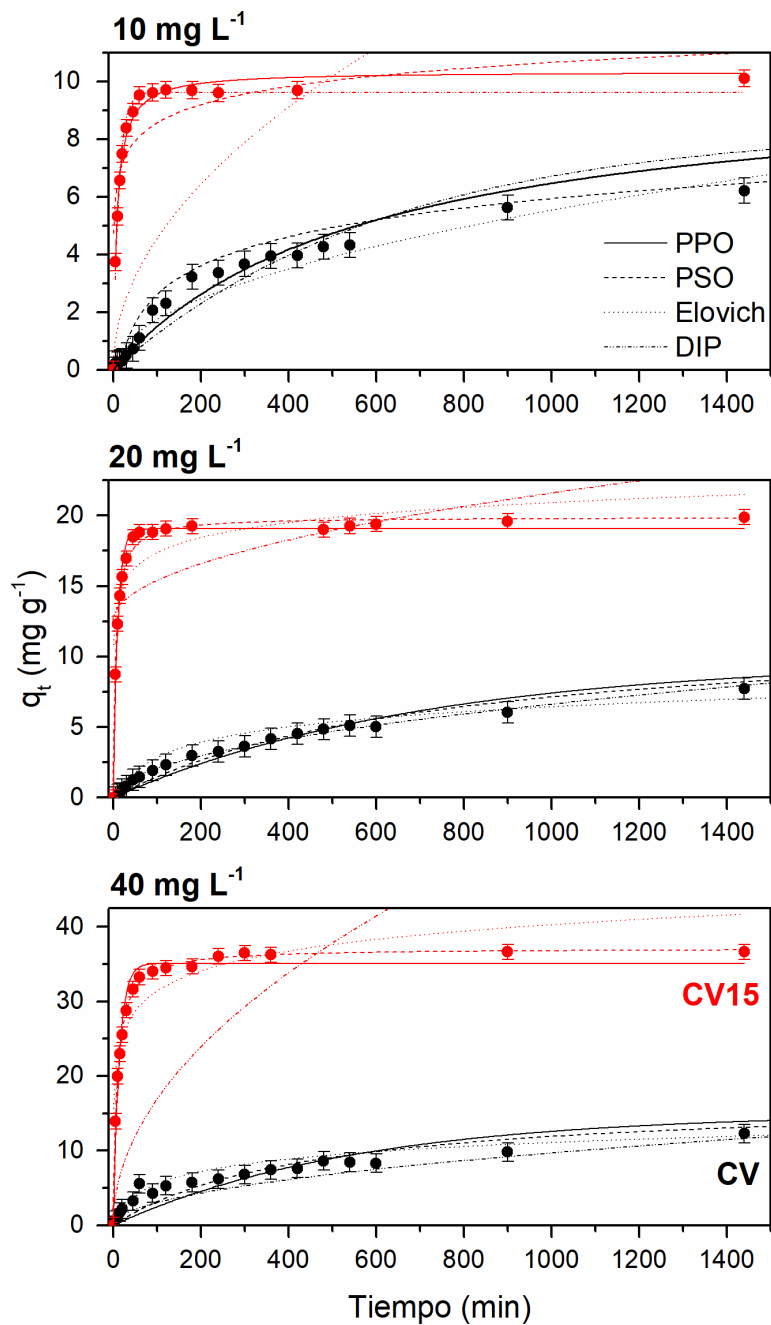


Figura 8.2. Datos experimentales y ajustes de las cinéticas de adsorción de paracetamol para el material de partida (CV, negro) y el carbón activado con CO₂ por 15 minuto (CV15, rojo) para tres concentraciones iniciales distintas (10, 20 y 40 mg L⁻¹) a 20°C.

La Tabla 8.3 muestra los parámetros cinéticos derivado del ajuste de los modelos de PPO, PSO, Elovich y DIP.

Tabla 8.3 Parámetros cinéticos de los materiales para las diferentes concentraciones iniciales y para los cuatro modelos utilizados.

	10 mg L ⁻¹		20 mg L ⁻¹		40 mg L ⁻¹	
	CV	CV15	CV	CV15	CV	CV15
Experimental						
ER (%)	93 ± 1	96 ± 1	52 ± 1	99 ± 1	48 ± 1	98 ± 1
q _{exp} (mg g ⁻¹)	9,3 ± 0,5	9,6 ± 0,5	10,5 ± 0,5	19,9 ± 0,5	19,1 ± 0,5	38,8 ± 0,5
PPO						
q _e (mg g ⁻¹)	8,4±0,4	9,6±0,1	9,8±0,5	19,1±0,2	15,0±0,8	38,0±0,5
k ₁ ·10 ² (min ⁻¹)	0,16±0,02	7,86±0,4	0,14±0,01	9,8±0,5	0,182±0,03	7,2±0,5
t _{1/2} (min)	433	9	488	7	381	10
R ²	0,95	0,99	0,97	0,99	0,89	0,97
ΔG (%)	27,5	5,3	29,3	4,9	39,3	7,8
PSO						
q _e (mg g ⁻¹)	10,2±0,5	10,0±0,1	12,4±0,6	19,9±0,2	17,1±0,9	38,7±0,2
k ₂ ·10 ³ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,16±0,03	11,7±0,9	0,11±0,02	8,7±0,5	0,10±0,02	3,2±0,1
h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,017	1,17	0,02	3,44	0,04	4,29
t _{1/2} (min)	591	9	727	6	440	9
R ²	0,97	0,98	0,98	0,99	0,93	0,99
ΔG (%)	36,1	4,0	22,1	2,6	32,4	1,5
Elovich						
β (g mg ⁻¹)	0,69±0,04	1,10±0,19	0,64±0,05	0,64±0,05	0,42±0,02	0,26±0,03
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,033±0,005	43±6	0,035±0,006	454±81	0,09±0,02	49±4
R ²	0,91	0,86	0,89	0,89	0,92	0,91
ΔG (%)	35,9	17,5	24,0	14,6	27,7	13,8
DIP						
K _d (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,174±0,004	0,18±0,07	0,209±0,005	0,28±0,1	0,26±0,01	0,7±0,2
C	0,09±0,15	5,9±0,9	0,01±0,001	12,5±1,7	1,7±0,3	21,1±3,1
R ²	0,97	0,31	0,99	0,32	0,95	0,39
ΔG (%)	67,5	22,5	66,1	19,5	41,3	22,7

Los datos presentados en la Tabla 8.3 sugieren que los ajustes a los modelos de PPO y PSO son buenos, con coeficientes de correlación superiores a 0,95. Además, el ΔG es relativamente bajo en todos los casos, indicando una buena correlación entre el modelo y los datos experimentales. El hecho de que el modelo de difusión intrapartícula (DIP) haya tenido únicamente buenos ajustes para CV y no para CV15 indicaría que la difusión dentro de los poros del material es de hecho una etapa limitante en la adsorción de paracetamol en el carbón vegetal, pero no para el material activado. De hecho, la remoción completa para la concentración más baja ensayada de paracetamol se alcanzó a los 3 días para CV. Esto está probablemente relacionado a las propiedades texturales del carbón, que fueron descritas con detalle en el Capítulo 4. Además, los valores de C calculados para dicho modelo son cercanos a cero. Esto sucede cuando la velocidad del sistema está gobernada casi totalmente por la difusión de las partículas en los poros del material.

Entonces, tomando el modelo de PSO para comparar, se puede observar que, para las tres concentraciones iniciales ensayadas, la activación con CO_2 tuvo un efecto positivo sobre la tasa de adsorción inicial (h) y global (k_2) y sobre los tiempos medios de reacción ($t_{1/2}$). Por ejemplo, el tiempo de reacción medio para CV15 en la mayor concentración (40 mg L^{-1}) fue de 8 minutos mientras que para CV fue de 440 minutos. Esto indicaría que el proceso de adsorción de paracetamol es más rápido con la activación física del carbón vegetal.

En lo que respecta al efecto de la concentración inicial, se observó que k_2 disminuyó con el aumento de la concentración inicial, en concordancia con estudios previos de adsorción de paracetamol en carbones (Spessato et al., 2019) e incluso para otros CE como diuron (Al Bahri et al., 2016) e ibuprofeno (Mestre et al., 2007). El hecho de que k_2 disminuya

con el aumento de la concentración inicial sugiere que existe un mecanismo de competencia entre las moléculas de paracetamol por los sitios activos del material. Además, si bien el tiempo medio de reacción no aumentó significativamente con el aumento de la concentración inicial, sí lo hizo el tiempo hasta alcanzar el equilibrio: CV15 alcanzó el equilibrio en 1 hora para $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, en 2 horas para $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ y 4 horas para $C_0 = 40 \text{ mg L}^{-1}$. Esto puede deberse a que, a bajas concentraciones de paracetamol, hay una gran disponibilidad de sitios activos por lo que resulta en una adsorción casi instantánea debido al alto gradiente que permite la transferencia de masa. A medida que la concentración inicial se incrementa, la interacción con las moléculas de paracetamol vecinas dificulta el acceso a los sitios activos remanentes (Spessato et al., 2019).

En lo que respecta a la eficiencia de remoción, para CV15 no hubo diferencias significativas entre las concentraciones iniciales ensayadas, siendo prácticamente completa en todos los casos (remociones entre 96-99 %). Para la concentración más baja ensayada, CV removió tanto paracetamol como el carbón activado, pero su eficiencia de remoción disminuyó con el aumento de C_0 .

8.3.3 Isotermas de adsorción de paracetamol con CV y CV15

Las isotermas de adsorción de paracetamol de CV y CV15 se presentan en la Figura 8.3.

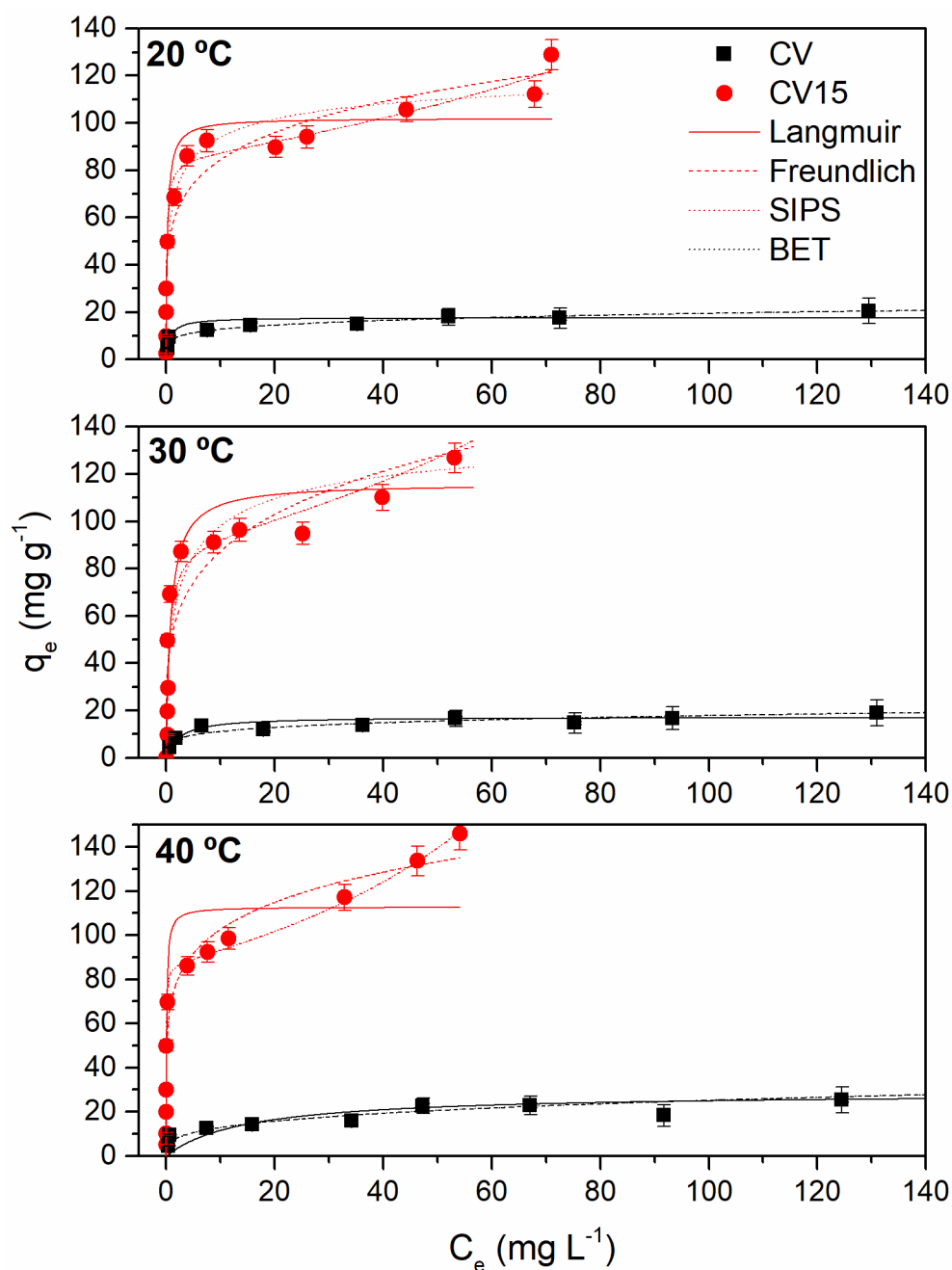


Figura 8.3. Isothermas de adsorción de paracetamol para CV y CV15 luego de 24 horas de contacto en sistemas *batch* a 20, 30 y 40°C. Los símbolos corresponden a los datos experimentales mientras que las curvas representan los ajustes realizados.

Ambos materiales mostraron comportamientos diferentes. Mientras que CV alcanzó un *plateau*, las isothermas de CV15, para todas las temperaturas ensayadas, presentaron 2 regiones definidas: primero, un incremento marcado que se aproxima a un *plateau* y, en la segunda región, una curvatura ascendente para concentraciones altas de paracetamol. El primer fenómeno en la primera región se relaciona con la formación de una monocapa completa mientras que el de la segunda se explica por la formación de multicapas o agregados en la interfase (Girods et al., 2009). La formación de multicapas puede estar relacionada a las características superficiales del adsorbente, al pH del medio y a la concentración del contaminante, que puede afectar las interacciones entre el solvente, el adsorbato y el adsorbente (Al Bahri et al., 2016). Este tipo de isoterma se ha reportado para la remoción de paracetamol con carbones químicamente activados (Terzyk and Rychlicki, 2000), pero no es el comportamiento habitualmente informado en la literatura en lo que a paracetamol concierne. Sin embargo, se ha observado para otros contaminantes como fenoles (Girods et al., 2009), colorantes catiónicos (Cotoruelo et al., 2011) y diuron (Al Bahri et al., 2016) con carbones.

Las aproximaciones de Langmuir, Freundlich, SIPS y BET se ajustaron a los datos experimentales (Tabla 8.4). La aplicación del modelo BET no está muy difundida en este tipo de análisis, pero se incorporó dado el comportamiento observado ya que considera la formación de multicapas. Por otra parte, si bien el modelo de Langmuir no es representativo cuando se observa la formación de multicapa, como es el caso de los datos experimentales, su aplicación en la región de la monocapa puede aportar a la discusión de los datos ya que la capacidad máxima de adsorción q_m predicha mediante este modelo es una manera muy

difundida de evaluar y comparar la performance del material con respecto a la de otros materiales reportados (Spessato et al., 2019).

Tabla 8.4. Parámetros obtenidos del ajuste del modelo Langmuir, Freundlich, SIPS y BET a las isotermas de CV y CV15 a diferentes temperaturas.

	CV			CV15		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Experimental						
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	21,7±0,5	21,1±0,5	33,9±0,5	128,9±0,5	143,3±0,5	145,9±0,5
Langmuir*						
q_m (mg g ⁻¹)	18±1 (14)	17±1 (15)	28±4 (15)	102±5 (88)	116±7 (98)	113±7 (88)
K_L (L mg ⁻¹)	1,4±0,7 (2,4)	0,4±0,2 (0,7)	0,07±0,04 (1,45)	4±1 (6)	1,2±0,4 (2,5)	9±5 (22)
R^2	0,73 (0,97)	0,78 (0,99)	0,64 (0,95)	0,91 (0,97)	0,88 (0,96)	0,84 (0,98)
ΔG (%)	18,9 (33,6)	18,01 (30,3)	16,2 (56,1)	21,0 (31,7)	19,1 (31,5)	22,7 (39,9)
Freundlich						
n	5,4±0,6	4,9±0,8	3,4±0,7	5,4±0,7	4,2±0,7	6,2±0,8
K_F	8,4±0,7	6,9±0,9	7±2	55±4	51±6	71±4
R^2	0,95	0,91	0,90	0,93	0,88	0,96
ΔG (%)	60,7	64,8	76,5	55,1	63,9	50,9
SIPS						
q_m (mg g ⁻¹)	30±13	30±15	30±14	129±18	146±43	118±20
K_S (L mg ⁻¹)	0,05±0,1	0,03±0,1	0,09±0,2	0,8±0,7	0,4±0,5	0,6±0,3
n	0,33±0,14	0,36±0,22	0,57±0,4	0,82±0,7	0,54±0,25	0,16±0,11
R^2	0,92	0,86	0,70	0,96	0,88	0,95
ΔG (%)	38,3	42,2	11,5	0,08	1,88	19,12
BET						
q_m (mg g ⁻¹)	-	-	-	88±3	98±8	87±5
K_{BET}	-	-	-	1486±255	327±95	2926±200
C_S (L mg ⁻¹)	-	-	-	231±27	218,2±47	131±14
R^2	-	-	-	0,99	0,94	0,97
ΔG (%)	-	-	-	31,7	31,5	39,9

*aplicado a todo el rango de datos y, entre paréntesis, a la región de la monocapa (hasta el plateau).

Los valores de R^2 y ΔG obtenidos indicarían que el modelo matemático que mejor se ajusta a todo el conjunto de datos experimentales es el SIPS y el BET para CV15. Sin embargo, el modelo de Langmuir tuvo buena estimación de q_m para todas las isothermas. De hecho, es interesante notar que la capacidad máxima q_m derivada de la aplicación del modelo BET fue igual a la obtenida con la aplicación del modelo de Langmuir para la región de la monocapa. Los valores obtenidos estuvieron en el rango de 14 a 15 mg g^{-1} para CV y 88 a 98 mg g^{-1} para CV15.

No hay una tendencia clara con respecto al efecto de la temperatura. Incluso, la bibliografía relevada es disímil en lo que a esto respecta. Para la remoción de paracetamol con carbones, García-Mateos et al. (2015) reportó una disminución de la remoción con la temperatura, mientras que Terzyk et al. (2000) y Cotoruelo et al. (2011) observaron un incremento con la temperatura. Spesatto et al. (2019) reportó que la capacidad máxima de adsorción no se vio afectada significativamente en el rango de 30–50 °C. En la remoción de otros productos farmacéuticos, como ibuprofeno y diclofenac, Baccar et al. (2012) y Mestre et al. (2007) tampoco notaron efecto de la temperatura en la capacidad de remoción.

8.3.4 Cinéticas de adsorción de paracetamol con CM400 y CM750

La Figura 8.4 muestra las cinéticas de paracetamol para CM400 y CM750 para la concentración inicial de 10 mg L^{-1} y la Tabla 8.5 los ajustes correspondientes a los 4 modelos presentados. Mientras que, como ya se mencionó, CV tardó 3 días en alcanzar el equilibrio, CM400 y CM750 alcanzaron el equilibrio en 4 horas, aproximadamente.

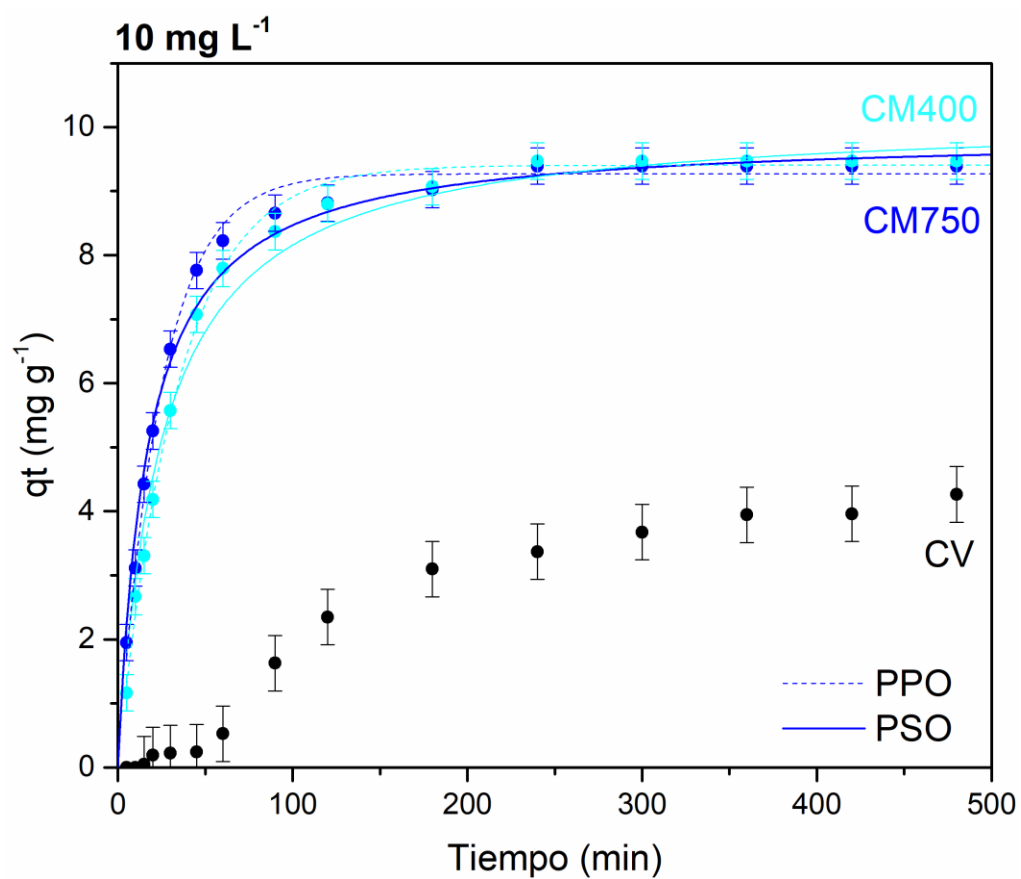


Figura 8.4. Datos experimentales y ajustes de las cinéticas de adsorción de paracetamol para el carbón vegetal (CV) y los carbones magnéticos CM400 y CM750 con concentración inicial de 10 mg L^{-1} , relación sólido/líquido de 1 g L^{-1} y a 30°C .

Tabla 8.5 Parámetros cinéticos de los materiales con los diferentes modelos utilizados.

	CM400	CM750
Experimental		
Remoción (%)	97 ± 1	96 ± 1
q _{exp} (mg g ⁻¹)	9,7 ± 0,5	9,6 ± 0,5
PPO		
q _{cal} (mg g ⁻¹)	9,4 ± 0,1	9,3 ± 0,1
k ₁ 10 ² (min ⁻¹)	2,91 ± 0,08	4,12 ± 0,09
t _{1/2} (min)	24	17
R ²	0,99	0,99
ΔG (%)	3,1	3,7
PSO		
q _{cal} (mg g ⁻¹)	10,2 ± 0,2	9,89 ± 0,11
k ₂ 10 ³ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	3,9 ± 0,4	6,0 ± 0,4
h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,41	0,59
t _{1/2} (min)	25	17
R ²	0,98	0,99
ΔG (%)	6,1	6,8
Elovich		
β (g mg ⁻¹)	0,61 ± 0,05	0,72 ± 0,07
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,5 ± 0,2	1,2 ± 0,6
R ²	0,91	0,9
ΔG (%)	14,5	14,0
DIP		
K _d (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,22 ± 0,05	0,18 ± 0,04
C	4,4 ± 0,7	5,2 ± 0,7
R ²	0,56	0,51
ΔG (%)	30,7	25,8

Los datos presentados en la Tabla 8.5 sugieren que los ajustes a los modelos de PPO y PSO son adecuados, con coeficientes de correlación superiores a 0,98. Además, el ΔG es relativamente bajo en todos los casos, indicando que la capacidad de adsorción calculada por el modelo es similar a la capacidad de adsorción experimental. Cabe destacar que ni el modelo de Elovich ni el de DIP representan eficientemente el comportamiento cinético del

sistema, ya que los indicadores de bondad de ajuste no fueron suficientemente buenos, especialmente para DIP.

No hay diferencias significativas entre los dos materiales en lo que concierne al comportamiento cinético ya que ambos materiales alcanzaron valores de remoción superiores al 95% en 4 horas, con tiempos medios de reacción similares (24 y 17 minutos para CM400 y CM750, respectivamente). Esto es una mejora con respecto al carbón vegetal (CV), pero el material activado con CO₂ alcanzó esas eficiencias de remoción en 1 hora, con un tiempo de reacción medio de 9 minutos a la concentración de 10 mg L⁻¹.

8.3.5 Isotermas de adsorción de paracetamol con CM400 y CM750

Las isotermas de adsorción de paracetamol se presentan en la Figura 8.5. Las aproximaciones de Langmuir, Freundlich y SIPS se ajustaron a los datos experimentales (Tabla 8.6).

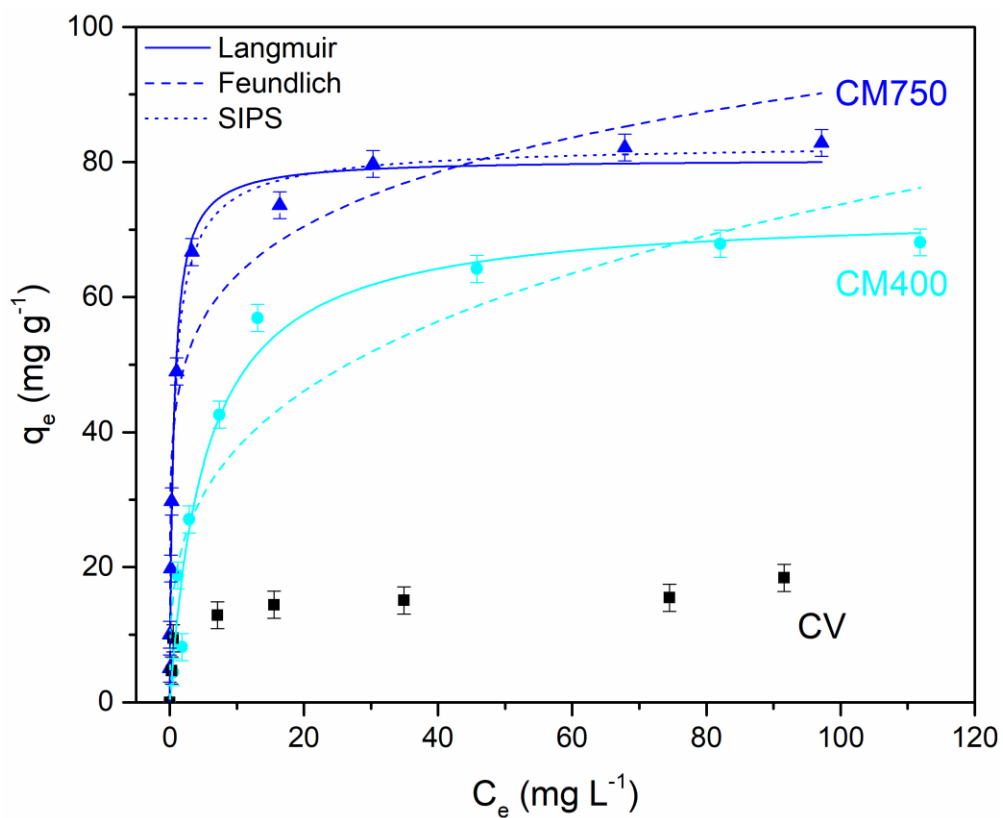


Figura 8.5. Isothermas de adsorción de paracetamol para CM400 y CM750 luego de 24 horas de contacto en sistemas *batch* a 20 °C. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a los distintos modelos aplicados.

Tabla 8.6. Parámetros obtenidos del ajuste del modelo Langmuir, Freundlich y SIPS a las isotermas de CM400 y CM750 a 20°C.

	CM400	CM750
Experimental		
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	68,1±0,5	82,8±0,5
Langmuir		
q_m (mg g ⁻¹)	73 ± 3	80 ± 2
K_L (L mg ⁻¹)	0,18 ± 0,03	1,8 ± 0,3
R^2	0,97	0,98
ΔG (%)	6,9	2,8
Freundlich		
n	3,4 ± 0,6	6,4 ± 1,1
K_F	19,2 ± 4,1	44,1 ± 4,1
R^2	0,87	0,93
ΔG (%)	71,8	46,7
SIPS		
q_m (mg g ⁻¹)	73 ± 3	83 ± 4
K_a (L mg ⁻¹)	0,18 ± 0,03	1,6 ± 0,3
n	1,0 ± 0,1	0,8 ± 0,2
R^2	0,97	0,98
ΔG (%)	6,9	0,2

Para ambos materiales, los valores de R^2 y ΔG obtenidos indicarían que tanto el modelo de Langmuir como el SIPS se ajustan adecuadamente a todo el conjunto de datos experimentales ya que ambos se obtuvieron valores similares: $R^2 > 0,97$ y $\Delta G < 7\%$, respectivamente. Como n es muy cercano a la unidad, de hecho, $n = 1$ en CM400, queda en evidencia lo postulado anteriormente: que la expresión del modelo SIPS se reduce a la de Langmuir y, por eso, los valores de q_m son equivalentes, así como K_a se corresponde directamente con K_L .

Además, a diferencia de las cinéticas, aquí sí se evidenciaron diferencias entre los compositos magnéticos. CM750 tuvo mayor capacidad de adsorción que CM400: 80 y 73

mg g⁻¹, respectivamente. Para una misma temperatura (20 °C), ambos materiales tuvieron mejores capacidades máximas de adsorción que CV; sin embargo, con respecto al material activado con CO₂, se observa que los materiales magnéticos tuvieron una menor capacidad de adsorción. Si se comparan estos valores de q_m con los reportados por otros autores (Tabla 2.3) se observa que las capacidades de adsorción obtenidos en este trabajo son iguales o menores. Sin embargo, tanto las concentraciones de trabajo y el pH del medio son más realistas, ya que en esa misma tabla se puede observar que la mayoría de los estudios se utilizan concentraciones mayores y pH más ácidos. Y se sabe que ambas variables experimentales influyen en la capacidad máxima de remoción detectada.

8.3.6 Mecanismos de remoción de paracetamol en los materiales bajo estudio

En todos los casos, el carbón vegetal CV mostró menores velocidades de reacción y menor remoción (tanto en términos de capacidades máxima de remoción como de eficiencia) que los materiales modificados. Si se considera que, en general, los procesos de adsorción pueden ser descriptos en 3 pasos (difusión externa, difusión-transporte en los poros del material e interacción física o química del adsorbato con el adsorbente), como se mencionó anteriormente, la difusión interna puede ser la etapa limitante del proceso en el caso del material CV. Como ya fuere discutido en los capítulos correspondientes, las propiedades texturales mejoraron en todos los materiales modificados, ya sea con la activación física como con del crecimiento partículas magnéticas. Por lo que un aumento en el volumen de microporos, que se sabe que son sitios activos con gran potencial de adsorción en fase líquida (Mestre et al., 2009), y un ensanchamiento de la distribución de tamaño de los mismos, así

como la aparición de mesoporosidad, podría explicar la mejor de la remoción de paracetamol de los materiales modificados frente al material de partida.

Sin embargo, la capacidad de remoción de los materiales modificados es distinta entre ellos. Parte de la explicación puede estar dada por lo comentado anteriormente, un mayor desarrollo de las propiedades texturales del CV15 frente a los compositos magnéticos. El relevamiento bibliográfico realizado, sugiere que, además de las propiedades texturales del material bajo estudio, la capacidad de adsorción podría estar influida por las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato, que varían según el pH del medio, así como también por el proceso de dimerización de las moléculas de paracetamol (Spessato et al., 2020).

Por un lado, se ha reportado que los valores más altos de q_m se obtienen cuando el pH de la solución es menor al pH_{PZC} del material. En esas condiciones, la superficie del material está cargada positivamente y las moléculas de paracetamol estarían en su forma neutra (Ver diagrama de especiación en Capítulo 2). En este sentido, son diversas las interacciones de corto alcance que pueden favorecer la adhesión de las moléculas neutras en superficies positivamente cargadas. Por el contrario, los valores de q_m tienden a decrecer cuando el pH de la solución es mayor al pH_{PZC} ya que la superficie del material está negativamente cargada y las moléculas de paracetamol deprotonadas. En consecuencia, dominarían las interacciones de repulsión de largo alcance entre las cargas negativas (Spessato, 2019). Para el caso de los materiales bajo estudio en este capítulo (CV, CV15, CM400 y CM750), CV15 fue el material con mayor pH_{PZC} (11,3) y el pH del medio fue

menor a dicho pH_{PZC} (~ 9 alcanzado el equilibrio), lo que podría explicar la mayor capacidad de adsorción de paracetamol.

Además, otra cuestión para tener en cuenta es la agregación de las moléculas de paracetamol. Según Nematollahi et al. (2009), algunas moléculas de paracetamol pueden formar dímeros en el rango de pH de 5 a 9 con dimensiones moleculares de $0,89 \times 0,18 \times 0,43$ y $1,06 \times 0,82 \times 0,93$ (en nm, largo x ancho x altura), respectivamente (Figura 8.6). En este contexto, se entendería que los monómeros tienen mayor accesibilidad a los microporos del material en comparación con la de los dímeros. Además, un mayor volumen de mesoporos, y una distribución de tamaño de microporos más amplia, podría facilitar la difusión de las moléculas de paracetamol dentro de los materiales. Entonces, si se comparan los parámetros texturales de los materiales bajo estudio, como el diámetro medio de poros y el volumen de micro y mesoporos (Tabla 4.3 y 5.1), y se considera que a los pH de los materiales CM400 y CM750 podría haber dimerización, parecería esperable que CV15 sea el material con la mayor capacidad de sorción.

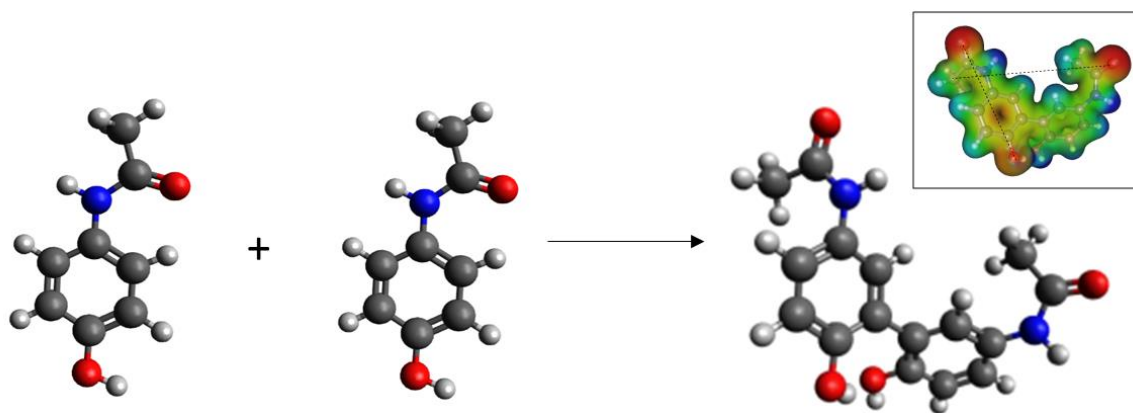


Figura 8.6. Esquema de la molécula de paracetamol luego del proceso de dimerización.

Adaptado de Spesatto et al. (2019).

Para los carbones magnéticos en particular, Spessato et al. (2020) propuso una serie de mecanismos de sorción entre el paracetamol y carbones magnéticos (Figura 8.7). Interacciones de corto alcance del tipo interacciones π -donor/aceptor (como π - π y n - π) y puentes de hidrógeno podrían favorecer la adsorción de moléculas sin ionizar (como sería el caso del paracetamol al pH de trabajo) sobre superficies cargadas positivamente cuando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$.

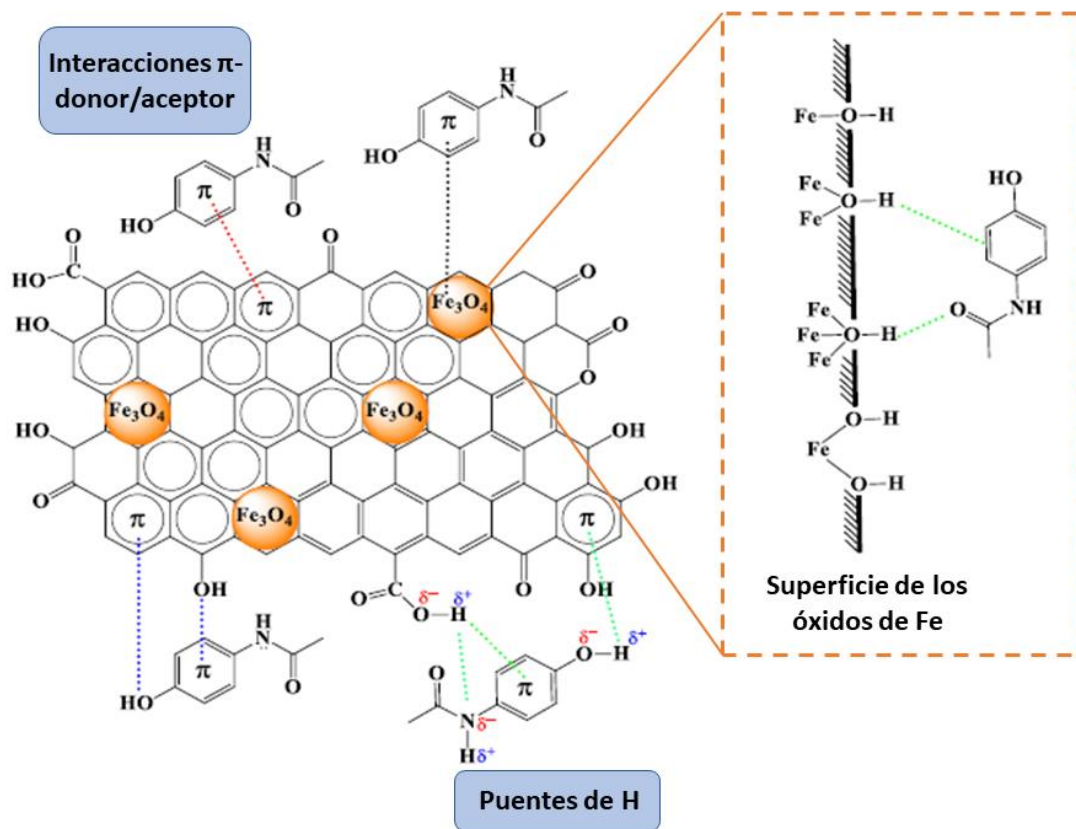


Figura 8.7. Mecanismos de remoción de paracetamol propuestos en carbones magnéticos.

Adaptado de Spesatto et al. (2020).

8.4 Conclusiones parciales

En este capítulo se realizó un estudio de la adsorción de paracetamol sobre los distintos materiales sintetizados a base de carbón. Se estudió el efecto en el proceso de adsorción de diferentes variables del sistema como la concentración inicial y la temperatura. Se evaluó la cinética de adsorción mediante la aplicación de cuatro modelos matemáticos ampliamente utilizados en sistemas sólido-líquido. Asimismo, se evaluó el comportamiento

termodinámico mediante isotermas de adsorción a las cuales se les ajustaron los modelos correspondientes.

Los resultados obtenidos en este capítulo permitieron inferir que, de todos los materiales estudiados, el carbón activado físicamente (CV15) fue el que tuvo las mayores capacidades de adsorción y eficiencias de remoción en los menores tiempos. Si bien los compositos magnéticos tuvieron una menor capacidad de adsorción, cabe recordar que la facilidad de separación de la suspensión mediante la ayuda de un campo magnético externo (ej: imán de neodimio) puede ser ventajoso al momento de pensar la aplicación tecnológica. Por lo tanto, se podría llegar a una solución de compromiso.

CAPITULO 9.

Conclusiones y consideraciones finales

En esta tesis se sintetizaron y caracterizaron una serie de materiales derivados de carbón vegetal y arcillas sintéticas, y se evaluó la capacidad de adsorción de As y paracetamol. Las distintas técnicas de caracterización empleadas permitieron evidenciar las diferencias composicionales, texturales, estructurales, magnéticas e hiperfinas entre materiales.

Los carbones vegetales derivados de biomasa residual son una alternativa prometedora para su aplicación en el tratamiento de aguas. Según el contaminante bajo estudio, distintas modificaciones pueden llevarse a cabo para mejorar la performance del material. Como se evidenció en esta tesis, para el caso de arsénico, la activación con CO₂ solo fue relevante en los ensayos con aguas sintéticas. Sin embargo, en aguas naturales, la incorporación de partículas de óxidos de hierro mediante el método de oxidación alcalina en presencia de nitratos fue el tratamiento que mostró los mejores resultados, con la ventaja de incorporar respuesta magnética en el composito final, lo que facilitó su manipulación indirecta con un imán de neodimio. Para la remoción de paracetamol, un contaminante emergente modelo, la activación con CO₂ mejoró sustancialmente la velocidad y capacidad de remoción, y se alcanzaron capacidades máximas de remoción comparables a las encontradas en literatura.

Si se tiene en cuenta que la Argentina dispone de abundante biomasa residual, tanto por las actividades asociadas a la industria agropecuaria como por las actividades de poda

regular en zonas urbanas, los carbones vegetales cobran aún más relevancia. Su carbonización con métodos no convencionales, como el horno Kon-Tiki, permite obtener carbones con propiedades similares a las obtenidas con otros métodos más sofisticados. Esto es una alternativa viable ya que el proceso es sencillo, económico y no requiere conocimientos especializados, más que un breve entrenamiento técnico para su operación.

Asimismo, los compositos magnéticos derivados de arcillas mostraron resultados prometedores en lo que concierne a la remoción de arsénico. Existe una amplia gama de minerales naturales y materias primas nacionales que podrían tener una buena eficiencia de remoción de arsénico, como se evidenció con las arcillas sintéticas modelo y la gibbsita. Utilizar las materias primas naturales podría disminuir notablemente los costos del tratamiento del agua. Sería de interés, además de estudiar las isotermas de adsorción de As que permitiría inferir las capacidades máximas de adsorción de los materiales sintetizados, compararlas con las de aquellas de las materias primas naturales, lo que permitiría explorar nuevas líneas de trabajo.

Referencias

- Acosta, R., Fierro, V., Martinez de Yuso, A., Nabarlantz, D., Celzard, A., 2016. Tetracycline adsorption onto activated carbons produced by KOH activation of tyre pyrolysis char. *Chemosphere* 149, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.093>
- Adam, J.C., 2009. Improved and more environmentally friendly charcoal production system using a low-cost retort-kiln (Eco-charcoal). *Renew. Energy* 34, 1923–1925. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.12.009>
- Adib, M., Al-qodah, Z., Ngah, C.W.Z., 2015. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production : A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 46, 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- Agrafioti, E., Kalderis, D., Diamadopoulou, E., 2014. Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. *J. Environ. Manage.* 133, 309–314. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.007>
- Ahmad, M., Soo Lee, S., Yang, J.E., Ro, H.M., Han Lee, Y., Sik Ok, Y., 2012. Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 79, 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.01.003>
- Akter, K.F., Owens, G., Davey, D.E., Naidu, R., 2005. Arsenic Speciation and Toxicity in Biological Systems. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 97–149.
- Al-Ghouti, M.A., Da'ana, D.A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models : A review. *J. Hazard. Mater.* 393, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>

- Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2016. Diuron Multilayer Adsorption on Activated Carbon from CO₂ Activation of Grape Seeds. *Chem. Eng. Commun.* 203, 103–113. <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.934447>
- Alchouron, J., Navarathna, C., Chludil, H.D., Dewage, N.B., Perez, F., Barbary, E., Pittman, C.U., Vega, A.S., Mlsna, T.E., 2020. Assessing South American *Guadua chacoensis* bamboo biochar and Fe₃O₄ nanoparticle dispersed analogues for aqueous arsenic (V) remediation. *Sci. Total Environ.* 706, 135943. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135943>
- Alkurdi, S.S.A., Herath, I., Bundschuh, J., Al-juboori, R.A., 2019. Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research? *Environ. Int.* 127, 52–69. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.012>
- Almeida, L., Maria, S., Borges, S., Nogueira, P., Fraga, M.A., Telles, S., Oliva, D., Gustavo, S., Rangel, C., 2017. Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. *Catal. Today* 289, 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.036>
- Amen, R., Bashir, H., Bibi, I., Shaheen, S.M., Khan, N., Shahid, M., Mahroz, M., Antoniadis, V., Bilal, M., Al-solaimani, S.G., Wang, H., Bundschuh, J., 2020. A critical review on arsenic removal from water using biochar-based sorbents : The significance of modification and redox reactions. *Chem. Eng. J.* 396, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125195>
- American Public Health Association, 2018. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [WWW Document]. URL <https://www.standardmethods.org/action/showTopic?taxonomyUri=part&topicCode=>

part2000 (accessed 5.3.19).

ANMAT, 2002. Capítulo XII. Código Aliment. Argentino 7–21.

Aredes, S., Klein, B., Pawlik, M., 2012. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *J. Clean. Prod.* 29–30, 208–213.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.029>

Asere, T.G., Stevens, C. V, Du, G., 2019. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: A review. *Sci. Total Environ.* 676, 706–720.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.237>

ASTM, 2015. Standard Test Methods for Arsenic in Water 1. *Astm* 1–12.
<https://doi.org/10.1520/D2972-15.2>

Astolfi, E., Maccagno, A., Fernández, J.C.G., Vaccaro, R., Stímola, R., 1981. Relation between arsenic in drinking water and skin cancer. *Biol. Trace Elem. Res.* 3, 133–143.

Baccar, R., Sarrà, M., Bouzid, J., Feki, M., Blánquez, P., 2012. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211–212, 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.099>

Bahng, M.K., Mukarakate, C., Robichaud, D.J., Nimlos, M.R., 2009. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. *Anal. Chim. Acta* 651, 117–138. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.08.016>

Bai, L., Wang, Xianyou, Wang, Xingyan, Zhang, X., Long, W., Wang, H., Li, J., 2011. Preparation and Capacitive Behavior of Dandelion-Like γ -MnO₂ Nanofibre/Activated Carbon Microbeads Composite for the Application of Supercapacitor. *Int. J. Electrochem.* <https://doi.org/10.4061/2011/692603>

Bardach, A.E., Ciapponi, A., Soto, N., Chaparro, M.R., Calderon, M., Briatore, A., Cadoppi,

- N., Tassara, R., Litter, M.I., 2015. Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. *Sci. Total Environ.* 538, 802–816. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.070>
- Bargiela, M., 2015. Caracterización de la Materia Orgánica y su relación con los metales pesados en sedimentos del cauce del Río Matanza (Provincia de Buenos Aires República Argentina). Universidad de Vigo.
- Barraqué, F., Montes, M.L., Fernández, M.A., Candal, R., Torres Sánchez, R.M., Marco Brown, J.L., 2020. Arsenate removal from aqueous solution by montmorillonite and organo-montmorillonite magnetic materials. *Environ. Res.* 110247. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110247>
- Barraqué, F., Montes, M.L., Fernández, M.A., Mercader, R.C., Candal, R.J., Torres Sánchez, R.M., 2018. Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organomontmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. *J. Magn. Magn. Mater.* 466, 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.052>
- Bartonkova, H., Mashlan, M., Medrik, I., Jancik, D., Zboril, R., 2007. Magnetically modified bentonite as a possible contrast agent in MRI of gastrointestinal tract. *Chem. Pap.* 61, 413–416. <https://doi.org/10.2478/s11696-007-0057-9>
- Basta, A.H., Fierro, V., El-Saied, H., Celzard, A., 2009. 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons. *Bioresour. Technol.* 100, 3941–3947. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.028>
- Benis, K.Z., Motalebi, A., Soltan, J., Neil, K., 2020. Treatment of aqueous arsenic – A review of biochar modification methods. *Sci. Total Environ.* 739, 139750. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139750>

- Bhatnagar, A., Minocha, A.K., Sillanpää, M., 2010. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochem. Eng. J.* 48, 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.10.005>
- Bordoloi, N., Goswami, R., Kumar, M., Kataki, R., 2017. Biosorption of Co (II) from aqueous solution using algal biochar: Kinetics and isotherm studies. *Bioresour. Technol.* 244, 1465–1469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.139>
- Boudrahem, N., Delpeux-Ouldriane, S., Khenniche, L., Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Gineys, M., 2017. Single and mixture adsorption of clofibric acid, tetracycline and paracetamol onto Activated carbon developed from cotton cloth residue. *Process Saf. Environ. Prot.* 111, 544–559. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.025>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortes, J., Bonorino, G., Albouy, R., 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochemistry* 19, 231–243. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.09.009>
- Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., Litter, M., 2010. IBEROARSEN. Distribución del arsénico en las regiones Ibéricas e Iberoamericanas. CYTED, Buenos Aires, Argentina.
- Cabrita, I., Ruiz, B., Mestre, A.S., Fonseca, I.M., Carvalho, A.P., Ania, C.O., 2010. Removal of an Analgesic Using Activated Carbons Prepared From. *Chem. Eng. J.* 163, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.058>
- Camacho, L.M., Ponnusamy, S., Campos, I., Davis, T.A., Deng, S., 2015. Activated Alumina as Adsorbent for Arsenic Removal, in: Flora, S.J.S. (Ed.), *Handbook of Arsenic*

- Toxicology. Elsevier Inc., pp. 121–136. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-418688-0.00005-8>
- Carrott, P.J.M., Nabais, J.M.V., Ribeiro Carrott, M.M.L., Menéndez, J.A., 2001. Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace. *Microporous Mesoporous Mater.* 47, 243–252. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00384-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00384-5)
- Cazzeta, A.L., Pezoti, O., Bedin, K.C., Silva, T.L., Paesano Junior, A., Asefa, T., Almeida, V.C., 2016. Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 1058–1068. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01141>
- Cederlund, H., Börjesson, E., Lundberg, D., Stenström, J., 2016. Adsorption of Pesticides with Different Chemical Properties to a Wood Biochar Treated with Heat and Iron. *Water. Air. Soil Pollut.* 227. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2894-z>
- Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F., 2004. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel* 83, 2139–2150. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.05.008>
- Chauhan, M., Saini, V.K., Suthar, S., 2020. Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *J. Hazard. Mater.* 399, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122832>
- Chen, D., Liu, D., Zhang, H., Chen, Y., Li, Q., 2015. Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. *Fuel* 148, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.092>
- Chowdhury, S.R., Yanful, E.K., 2010. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J. Environ. Manage.*

- 91, 2238–2247. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.003>
- Cotoruelo, L.M., Marqués, M.D., Leiva, A., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., 2011. Adsorption of oxygen-containing aromatics used in petrochemical, pharmaceutical and food industries by means of lignin based active carbons. *Adsorption* 17, 539–550. <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9319-x>
- Cotoruelo, L.M., Marqués, M.D., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Rodríguez, J.J., 2007. Adsorption of aromatic compounds on activated carbons from lignin: Equilibrium and thermodynamic study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 4982–4990. <https://doi.org/10.1021/ie061415h>
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., Bochmann, M., 1999. *Advanced Inorganic Chemistry*.
- Crombie, K., Masek, O., Sohi, S.P., Brownsort, P., Cross, A., 2013. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *Glob. Chang. Biol. Bioenergy* 5, 122–131. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12030>
- Cychosz, K.A., Thommes, M., 2018. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. *Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>
- Danish, M., Ahmad, T., 2018. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 87, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>
- Devi, P., Saroha, A.K., 2014. Synthesis of the magnetic biochar composites for use as an adsorbent for the removal of pentachlorophenol from the effluent. *Bioresour. Technol.* 169, 525–531. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.062>

- Domenech, X., Peral, J., 2006. *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Reverte.
- Dordio, A. V., Estêvão Candeias, A.J., Pinto, A.P., Teixeira da Costa, C., Palace Carvalho, A.J., 2009. Preliminary media screening for application in the removal of clofibric acid, carbamazepine and ibuprofen by SSF-constructed wetlands. *Ecol. Eng.* 35, 290–302. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.02.014>
- Dubinin, M.M., 1989. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon N. Y.* 27, 457–467. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90078-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90078-X)
- Dunlop, D.J., 1973. Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite. *J. Geophys. Res.* 78, 1780–1793. <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/JB078i011p01780>
- Elovich, S.Y., Larinov, O.G., 1962. Theory of Adsorption from Solutions of Non Electrolytes on Solid. *Bull. Acad. Sci. USSR* 2, 209–216.
- Evans, M., Heller, F., 2003. *Environmental Magnetism: Principles and Applications of Enviromagnetics*. Academic Press, San Diego, USA.
- Fan, J., Xu, X., Ni, Q., Lin, Q., Shen, X., Lou, L., Fang, J., Chen, Q., 2018. Enhanced As (V) Removal from Aqueous Solution by Biochar Prepared from Iron-Impregnated Corn Straw. *J. Chem.* 1–8.
- Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, Jie, Tang, Jun, Li, X., 2017. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 601–611. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.019>
- Fariás, S.S., Casa, V.A., Vázquez, C., Ferpozzi, L., Pucci, G.N., Cohen, I.M., 2003. Natural

- contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *Sci. Total Environ.* 309, 187–199. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00056-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00056-1)
- Ferraz, M.C.A., 1988. Preparation of activated carbon for air pollution control. *Fuel* 67, 1237–1241. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(88\)90045-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(88)90045-2)
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Foroutan, R., Mohammadi, R., Adeleye, A.S., Farjadfard, S., Esvandi, Z., Arfaeinia, H., 2019. Efficient arsenic (V) removal from contaminated water using natural clay and clay composite adsorbents. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 29748–29762.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, 385–471.
- Fuwape, J.A., 1993. Charcoal and fuel value of agroforestry tree crops. *Agrofor. Syst.* 22, 175–179. <https://doi.org/10.1007/BF00705232>
- Gamba, M., 2017. Montmorillonitas modificadas para la retención de pesticidas poscosecha (imazalil y tiabendazol). Universidad Nacional de La Plata.
- Gaqa, S., Mamphweli, S., Katwire, D., Meyer, E., 2014. The Properties and Suitability of Various Biomass/Coal Blends for Co-Gasification Purposes. *J. Sustain. Bioenergy Syst.* 04, 175–182. <https://doi.org/10.4236/jsbs.2014.43016>
- García-Mateos, F.J., Ruiz-Rosas, R., Marqués, M.D., Cotoruelo, L.M., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., 2015. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. *Chem. Eng. J.* 279, 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.144>
- Giles, D.E., Mohapatra, M., Issa, T.B., Anand, S., Singh, P., 2011. Iron and aluminium based

- adsorption strategies for removing arsenic from water. *J. Environ. Manage.* 92, 3011–3022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.07.018>
- Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A., Celzard, A., 2009. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities. *J. Hazard. Mater.* 166, 491–501. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.047>
- Girón, R.P., Suárez-Ruiz, I., Ruiz, B., Fuente, E., Gil, R.R., 2012. Fly ash from the combustion of forest biomass (*Eucalyptus globulus* bark): Composition and physicochemical properties. *Energy and Fuels* 26, 1540–1556. <https://doi.org/10.1021/ef201503u>
- Gómez, M.J., Martínez Bueno, M.J., Lacorte, S., Fernández-Alba, A.R., Aguera, A., 2007. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66, 993–1002. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.051>
- Gómez, S., 2018. Materiales nanoestructurados de zirconia: Materiales densos y compositos con nanotubos de carbono (NTC). Universidad Nacional de La Plata.
- González-García, P., 2018. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82, 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- Greer, F.R., 2005. Methemoglobinemia del lactante: papel de los nitratos dietéticos en los alimentos y el agua. *Pediatrics* 60, 181–183.
- Guerrero, M., Ruiz, M.P., Alzueta, M.U., Bilbao, R., Millera, A., 2005. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: Studies of char characterization and oxidative

- reactivity. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 307–314.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.12.008>
- Han, G.H., Hur, H.G., Kim, S.D., 2006. Ecotoxicological risk of pharmaceuticals from wastewater treatment plants in Korea: occurrence and toxicity to *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 265–271.
- Han, Z., Sani, B., Mroziak, W., Obst, M., Beckingham, B., Karapanagioti, H.K., Werner, D., 2015. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. *Water Res.* 70, 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.016>
- He, R., Peng, Z., Lyu, H., Huang, H., Nan, Q., Tang, J., 2018. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal. *Sci. Total Environ.* 612, 1177–1186. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.016>
- Heidari, A., Stahl, R., Younesi, H., Rashidi, A., Troeger, N., Ghoreyshi, A.A., 2014. Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of *Eucalyptus grandis* in fluidized bed reactor. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2594–2602.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.046>
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465.
- Hunter, R.J., 1981. *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-07389-6>
- Ibarra, J. V., Moliner, R., Palacios, J.M., 1991. Catalytic effects of zinc chloride in the pyrolysis of Spanish high sulphur coals. *Fuel* 70, 727–732.
- INDEC, 2019. Encuesta Permanente de Hogares [WWW Document]. URL <https://www.indec.gob.ar/indec/web/Institucional-Indec-BasesDeDatos>

- INDEC, 2010. Censo Nacional de Población, Hogares y Viviendas.
- Iriel, A., Marco-Brown, J.L., Dilijkan, M., Trinelli, M.A., dos Santos Alfonso, M., Fernández Cirelli, A., 2020. Arsenic Adsorption on Iron-Modified Montmorillonite: Kinetic Equilibrium and Surface Complexes. *Environ. Eng. Sci.* 37, 22–32. <https://doi.org/10.1089/ees.2019.0220>
- Jagiello, J., Badosz, T., Putyera, K., Schwarz, J., 1995. Determination of Proton Affinity Distributions for Chemical Systems in Aqueous Environments Using a Stable Numerical Solution of the Adsorption Integral Equation. *J. Colloid Interface Sci.* 172, 341–346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1262>
- Kambo, H.S., Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 45, 359–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J., 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis : A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57, 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Khanna, P.K., Raison, R.J., Falkiner, R.A., 1994. Chemical properties of ash derived from Eucalyptus litter and its effects on forest soils. *For. Ecol. Manage.* 66, 107–125. [https://doi.org/10.1016/0378-1127\(94\)90151-1](https://doi.org/10.1016/0378-1127(94)90151-1)
- Khider, T.O., Elsaki, O.T., 2012. Heat Value of Four Hardwood Species from. *J. For. Prod. Ind.* 1, 5–9.
- Kiliç, M., Kirbiyik, Ç., Çepelioğullar, Ö., Pütün, A.E., 2013. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* 283, 856–862. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.033>

- Kloss, S., Zehetner, F., Dellantonio, A., Hamid, R., Ottner, F., Liedtke, V., Schwanninger, M., Gerzabek, M.H., Soja, G., 2012. Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties. *J. Environ. Qual.* 41, 990. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0070>
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202–1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>
- Kumar, R., Pandey, K.K., Chandrashekar, N., Mohan, S., 2010. Effect of tree-age on calorific value and other fuel properties of Eucalyptus hybrid. *J. For. Res.* 21, 514–516. <https://doi.org/10.1007/s11676-010-0108-x>
- Lagarec, K., Rancourt, D.G., 1998. Recoil– Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows, version 1.02.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295.
- Lata, S., Samadder, S.R., 2016. Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *J. Environ. Manage.* 166, 387–406. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.039>
- Li, H., Dong, X., da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y., Ma, L.Q., 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178, 466–478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>

- Lin, Y.R., Teng, H., 2002. Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. *Microporous Mesoporous Mater.* 54, 167–174. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00380-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00380-3)
- Litter, M.I., Ingallinella, A.M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., Mónica, E., Torres, F., Taylor, S., Frangie, S., Herkovits, J., Schalamuk, I., José, M., Berardozi, E., García, F.S., Bhattacharya, P., Ahmad, A., 2019. Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. *Sci. Total Environ.* 676, 756–766. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.262>
- Litter, M.I., Morgada, M.E., Bundschuh, J., 2010a. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environ. Pollut.* 158, 1105–1118. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.028>
- Litter, M.I., Sancha, A.M., Ingallinella, A.M., 2010b. IBEROARSEN. Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas, CYTED. Buenos Aires, Argentina.
- Liu, X., Tian, J., Li, Y., Sun, N., Mi, S., Xie, Y., Chen, Z., 2019. Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe₃O₄ nanoparticles functionalized activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 373, 397–407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.103>
- Lonappan, L., Rouissi, T., Das, R.K., Brar, S.K., Ramirez, A.A., Verma, M., Surampalli, R.Y., Valero, J.R., 2016. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. *Waste Manag.* 49, 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.015>
- Luengo, C., Puccia, V., Avena, M., 2011. Arsenate adsorption and desorption kinetics on a Fe (III)-modified montmorillonite. *J. Hazard. Mater.* 186, 1713–1719.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.074>

Majumder, C., 2018. Arsenic (V) Removal Using Activated Alumina: Kinetics and Modeling by Response Surface. *J. Environ. Eng.* 144, 1–9.

[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001337](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001337).

Martín Martínez, J.M., 1990. Porosidad de carbones. II. Teoría de Polanyi-Dubinin, in: *Adsorción Física de Gases y Vapores Por Carbones*. p. 80.

Mccammon, C., 1995. Mossbauer Spectroscopy of Minerals, in: *Mineral Physics and Crystallography. A Handbook of Physical Constants*. pp. 332–347.

Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P., 2007. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon N. Y.* 45, 1979–1988.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.005>

Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Parra, J.B., Carvalho, A.P., Ania, C.O., 2009. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresour. Technol.* 100, 1720–1726.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.039>

Mestre, A.S., Tyszko, E., Andrade, M.A., Galhetas, M., Freire, C., Carvalho, A.P., 2015. Sustainable activated carbons prepared from a sucrose-derived hydrochar: Remarkable adsorbents for pharmaceutical compounds. *RSC Adv.* 5, 19696–19707.

<https://doi.org/10.1039/c4ra14495c>

Mohan, D., Pittman, C.U., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review. *J. Hazard. Mater.* 142, 1–53.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>

Mohan, D., Pittman, C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H.,

- Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V., Gong, H., 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *J. Colloid Interface Sci.* 310, 57–73. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.020>
- Mohan, D., Rajput, S., Singh, V.K., Steele, P.H., Pittman, C.U., 2011. Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 188, 319–333. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.127>
- Montes, M.L., Rivas, P.C., Taylor, M.A., Mercader, R.C., 2016. Approximate total Fe content determined by Mossbauer spectrometry: Application to determine the correlation between gamma-ray-emitter activities and total content of Fe phases in soils of the Province of Buenos Aires, Argentina. *J. Environ. Radioact.* 162–163, 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.05.016>
- Moreno-Castilla, C., Ferro-Garcia, M.A., Joly, J.P., Bautista-Toledo, I., Carrasco-Marin, F., Rivera-Utrilla, J., 1995. Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments. *Langmuir* 11, 4386–4392. <https://doi.org/10.1021/la00011a035>
- Mukhopadhyay, R., Manjaiah, K.M., Datta, S., Yadav, R., Sarkar, B., 2017. Inorganically modified clay minerals: Preparation, characterization, and arsenic adsorption in contaminated water and soil. *Appl. Clay Sci.* 147, 1–10.
- Mullen, C.A., Boateng, A.A., Goldberg, N.M., Lima, I.M., Laird, D.A., Hicks, K.B., 2010. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass and Bioenergy* 34, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.012>

- Murad, E., Cashion, J., 2004. Mossbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9040-2>
- Navarathna, C.M., Karunanayake, A.G., Gunatilake, S.R., Pittman, C.U., Perez, F., Mohan, D., Mlsna, T., 2019. Removal of Arsenic (III) from water using magnetite precipitated onto Douglas fir biochar. *J. Environ. Manage.* 250, 109429. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109429>
- Nematollahi, D., Shayani-jam, H., Alimoradi, M., Niroomand, S., 2009. Electrochemical oxidation of acetaminophen in aqueous solutions: Kinetic evaluation of hydrolysis, hydroxylation and dimerization processes. *Electrochim. Acta* 54, 7407–7415. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.077>
- Nguyen, B.T., Lehmann, J., Hockaday, W.C., Joseph, S., Masiello, C. a., 2010. Temperature Sensitivity of Black Carbon Descomposition and Oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3324–3331. <https://doi.org/10.1021/es903016y>
- Niazi, N.K., Bibi, I., Shahid, M., Ok, Y.S., Burton, E.D., Wang, H., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., Lüttge, A., 2018. Arsenic removal by perilla leaf biochar in aqueous solutions and groundwater: An integrated spectroscopic and microscopic examination. *Environ. Pollut.* 232, 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.051>
- Nicolli, H.B., Bundschuh, J., Blanco, M. del C., Tujchneider, O.C., Panarello, H.O., Dapeña, C., Rusansky, J.E., 2012. Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100years of research. *Sci. Total Environ.* 429, 36–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.048>
- Oliveira, F.R., Patel, A.K., Kumar, S., Jaisi, D.P., Adhikari, S., Lu, H., 2017. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresour. Technol.* 246, 110–

122. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.122>

OMS/UNICEF, 2017. Progresos en Materia de agua potable, saneamiento e higiene. OMS/UNICEF.

Pallarés, J., González-Cencerrado, A., Arauzo, I., 2018. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy* 115, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>

Pandit, N.R., Mulder, J., Hale, S.E., Schmidt, H.P., Cornelissen, G., 2017. Biochar from “Kon Tiki” flame curtain and other kilns: Effects of nutrient enrichment and kiln type on crop yield and soil chemistry. *PLoS One* 12, e0176378. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176378>

Paoloni, J.D., Sequeira, M.E., Espsito, M.E., Fiorentino, C.E., Blanco, M.D.C., 2009. Arsenic in water resources of the southern pampa Plains, Argentina. *J. Environ. Public Health* 2009. <https://doi.org/10.1155/2009/216470>

Peiris, C., Nayanathara, O., Navarathna, C.M., Jayawardhana, Y., Nawalage, S., Karunanayake, A.G., Madduri, S.B., Vithanage, M., Kaumal, M.N., Mlsna, T.E., Hassan, E.B., Abeysundara, S., Ferez, F., Gunatilake, S.R., 2019. The influence of three acid modifications on the physicochemical characteristics of tea-waste biochar pyrolyzed at different temperatures: a comparative study. *RSC Adv.* 17612–17622. <https://doi.org/10.1039/c9ra02729g>

Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J., Rodriguez-Pinzón, M., 2019. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America : A review of the current literature. *J. Environ. Manage.* 237, 408–423.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>

Pirnie, M., 2000. Technologies and Costs for Removal of Arsenic From Drinking Water. EPA 815-R-00-028.

Quesada-Peñate, I., Julcour-Lebigue, C., Jáuregui-Haza, U.J., Wilhelm, A.M., Delmas, H., 2012. Degradation of paracetamol by catalytic wet air oxidation and sequential adsorption – Catalytic wet air oxidation on activated carbons. *J. Hazard. Mater.* 222, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.021>

Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K.S., Wiley InterScience (Online service), 2009. Arsenic pollution : a global synthesis. Wiley-Blackwell.

Reddy, D., Lee, S.M., 2014. Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 454, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.105>

Regmi, P., Luis, J., Moscoso, G., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., Schafran, G., 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J. Environ. Manage.* 109, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.047>

Ren, X., Zhang, Z., Luo, H., Hu, B., Dang, Z., Yang, C., Li, L., 2014. Adsorption of arsenic on modified montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 98, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.028>

Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., González, M.T., 1995. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon N. Y.* 33, 15–23. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00100-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00100-E)

Rotolo, D., Hicks, D., Martin, B.R., 2015. What is an emerging technology? *Res. Policy* 44,

1827–1843. <https://doi.org/10.1016/j.respol.2015.06.006>

- Saleh, S., Kamarudin, K.B., Ghani, W.A.W.A.K., Kheang, L.S., 2016. Removal of Organic Contaminant from Aqueous Solution Using Magnetic Biochar. *Procedia Eng.* 148, 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.590>
- Samsuri, A.W., Sadegh-Zadeh, F., Seh-Bardan, B.J., 2013. Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 981–988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.009>
- Schmidt, H.-P., Taylor, P., 2014. Kon-Tiki flame cap pyrolysis for the democratization of biochar production. *Ithaka-Journal biochar Mater. Ecosyst. Agric.* 338–348.
- Secundo, F., Miehé-Brendlé, J., Chelaru, C., Elisa, E., Dumitriu, E., 2008. Adsorption and activities of lipases on synthetic beidellite clays with variable composition. *Microporous Mesoporous Mater.* 109, 350–361. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.032>
- Selmi, T., Sanchez-Sanchez, A., Gadonneix, P., Jagiello, J., Seffen, M., Sammouda, H., Celzard, A., Fierro, V., 2018. Tetracycline removal with activated carbons produced by hydrothermal carbonisation of *Agave americana* fibres and mimosa tannin. *Ind. Crops Prod.* 115, 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.005>
- Shafeeyan, M.S., Wan Daud, W.M.A., Houshmand, A., Shamiri, A., 2010. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 89, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>
- Shaheen, S.M., Niazi, N.K., Hassan, N.E.E., Bibi, I., Wang, H., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S., Bolan, N., Rinklebe, J., 2019. Wood-based biochar for the removal of potentially toxic elements in water and wastewater: a critical review. *Int. Mater. Rev.* 6608. <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1473096>

- Shakoor, M.B., Ali, S., Rizwan, M., Abbas, F., Bibi, I., Riaz, M., Khalil, U., Niazi, N.K., 2020. A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water. *Int. J. Phytoremediation* 22, 111–126. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1647405>
- Singh, B., Singh, B.P., Cowie, A.L., 2010. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Aust. J. Soil Res.* 48, 516–525. <https://doi.org/10.1071/SR10058>
- Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., Moreno-jiménez, E., 2017. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresour. Technol.* 246, 34–47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
- Sparrevik, M., Cornelissen, G., Sparrevik, M., Adam, C., Martinsen, V., Cornelissen, G., Cornelissen, G., 2015. Emissions of gases and particles from charcoal/biochar production in rural areas using medium-sized traditional and improved “retort” kilns. *Biomass and Bioenergy* 72, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.11.016>
- Spessato, L., Bedin, K.C., Cazetta, A.L., Souza, I.P.A.F., Duarte, V.A., Crespo, L.H.S., Silva, M.C., Pontes, R.M., Almeida, V.C., 2019. KOH-super activated carbon from biomass waste : Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. *J. Hazard. Mater.* 371, 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.102>
- Spessato, L., Cazetta, A.L., Melo, S., Pezoti, O., Tami, J., Ronix, A., Fonseca, J.M., Martins, A.F., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2020. Synthesis of superparamagnetic activated carbon for paracetamol removal from aqueous solution. *J. Mol. Liq.* 300. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112282>
- Stefanakis, A.I., Becker, J.A., 2017. A Review of Emerging Contaminants in Water: Classification, sources and potential risks, in: McKeown, E., Bugyi, G. (Eds.), *Impact*

- of Water Pollution on Human Health and Environmental Sustainability. IGI Global, pp. 55–82. <https://doi.org/10.4018/978-1-4666-9559-7.ch003>
- Stoeckli, F., Guillot, A., Hugi-Cleary, D., Slasli, A.M., 2000. Pore size distributions of active carbons assessed by different techniques. *Carbon* N. Y. 38, 938–941. [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(00\)00057-9](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(00)00057-9)
- Suliman, W., Harsh, J.B., Abu-lail, N.I., Fortuna, A., Dallmeyer, I., Garcia-perez, M., 2016. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy* 84, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.010>
- Sun, L., Wan, S., Luo, W., 2013. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresour. Technol.* 140, 406–413. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.116>
- Te, B., Wichitsathian, B., Yossapol, C., 2017. Adsorptive behavior of low-cost modified natural clay adsorbents for arsenate removal from water. *Int. J. GEOMATE* 12, 1–7.
- Terzyk, A.P., Rychlicki, G., 2000. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: The temperature dependence of adsorption at the neutral pH. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 163, 135–150. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00298-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00298-8)
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V, Olivier, J.P., Rodriguez-reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) 87, 1051–1069.

<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Tschapek, M., Sanchez, R.M., Warsowski, C., 1989. Handy methods for determining the isoelectric point of soils. *J. Plant Nutr. Sci.* 152, 73–76.

Ugilt Sø, H., 2011. Adsorption of arsenic and phosphate onto the surface of calcite as revealed by batch experiments and surface complexation modelling. Technical University of Denmark. <https://doi.org/10.13140/2.1.1196.1603>

Vance, E.D., 1996. Land Application of Wood-Fired and Combination Boiler Ashes: An Overview. *J. Environ. Qual.* 25, 937. <https://doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500050002x>

Vandenberghe, R.E., Grave, E. De, 2013. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences, in: Yoshida, Y., Langouche, G. (Eds.), *Mössbauer Spectroscopy*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 91–185. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-32220-4_3

Vargas-Berrones, K., Bernal-Jácome, L., León-Martínez, L.D. De, Flores-Ramírez, R., 2020. Emerging pollutants (EPs) in Latin América : A critical review of under- studied EPs , case of study -Nonylphenol-. *Sci. Total Environ.* 726, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138493>

Vilela, C.L.S., Bassin, J.P., Peixoto, R.S., 2018. Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection. *Environ. Pollut.* 235, 546–559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.098>

Vithanage, M., Herath, I., Joseph, S., Bundschuh, J., Bolan, N., Ok, Y.S., Kirkham, M.B., Rinklebe, J., 2017. Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review. *Carbon N. Y.* 113, 219–230. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.032>

- Waddell, T.G., 2003. Advanced Organic Chemistry, 4th Edition. Part B: Reactions and Synthesis, (Sundberg, Richard J.; Carey, Francis A.). *J. Chem. Educ.* 80, 883. <https://doi.org/10.1021/ed080p883.2>
- Wang, B., Gao, B., Fang, J., 2017a. Recent advances in engineered biochar productions and applications. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 3389. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1418580>
- Wang, F., Liu, L.Y., Liu, F., Wang, L.G., Ouyang, T., Chang, C.T., 2017b. Facile one-step synthesis of magnetically modified biochar with enhanced removal capacity for hexavalent chromium from aqueous solution. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 81, 414–418. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.035>
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A.R., Li, Y., Ma, L., Harris, W.G., Migliaccio, K.W., 2015. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresour. Technol.* 175, 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.104>
- Wathukarage, A., Herath, I., Iqbal, M.C.M., Vithanage, M., 2017. Mechanistic understanding of crystal violet dye sorption by woody biochar: implications for wastewater treatment. *Environ. Geochem. Health* 1–15. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-0013-8>
- Weber, W.J., Morris, C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* 89, 31–60.
- Wei, W., Pang, S., Sun, D., 2019. The pathogenesis of endemic fluorosis: Research progress in the last 5 years. *J Cell Mol Med.* 23, 2333–2342. <https://doi.org/10.1111/jcmm.14185>
- Wen, T., Wang, J., Yu, S., Chen, Z., Hayat, T., Wang, X., 2017. Magnetic Porous Carbonaceous Material Produced from Tea Waste for Efficient Removal of As (V), Cr (VI), Humic Acid and Dyes. *ACS Sustain. Chem. Eng.*

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00418>

- World Health Organization, 2004. Guidelines for Drinking-water Quality. Volume 1. Recommendations. Who 1, 564. [https://doi.org/10.1016/S1462-0758\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S1462-0758(00)00006-6)
- Wu, S., Zhang, L., Chen, J., 2012. Paracetamol in the environment and its degradation by microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 96, 875–884. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4414-4>
- Yakout, S.M., El-Deen, G.S., 2012. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arab. J. Chem.* 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>
- Yang, N., Zhu, S., Zhang, D., Xu, S., 2008. Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Mater. Lett.* 62, 645–647. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.049>
- Yap, M.W., Mubarak, N.M., Sahu, J.N., Abdullah, E.C., 2017. Microwave induced synthesis of magnetic biochar from agricultural biomass for removal of lead and cadmium from wastewater. *J. Ind. Eng. Chem.* 45, 287–295. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.09.036>
- Zhang, M., Gao, B., Varnoosfaderani, S., Hebard, A., Yao, Y., Inyang, M., 2013. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresour. Technol.* 130, 457–462. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.132>
- Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Dugaard, D., Brown, R.C., 2004. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. *Chem. Eng. J.* 105, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.06.011>
- Zhang, X., Hao, Y., Wang, X., Chen, Z., 2017. Adsorption of iron(III), cobalt(II), and nickel(II) on activated carbon derived from *Xanthoceras Sorbifolia* Bunge hull:

mechanisms, kinetics and influencing parameters. *Water Sci. Technol.* 75, 1849–1861.

<https://doi.org/10.2166/wst.2017.067>

Zhu, J., Ali Baig, S., Sheng, T., Lou, Z., Wang, Z., Xu, X., 2015. Fe₃O₄ and MnO₂ assembled on honeycomb briquette cinders (HBC) for arsenic removal from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 286, 220–228.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.004>

Zubrik, A., Matik, M., Lovás, M., Štefušová, K., Danková, Z., Hredzák, S., Václavíková, M., Bendek, F., Briančin, J., Machala, L., Pechoušek, J., 2018. One-step microwave synthesis of magnetic biochars with sorption properties. *Carbon Lett.* 26, 31–42.

<https://doi.org/10.5714/CL.2018.26.031>

ANEXO 1.

Resultados complementarios

1.1 Curvas de calibración de contaminantes

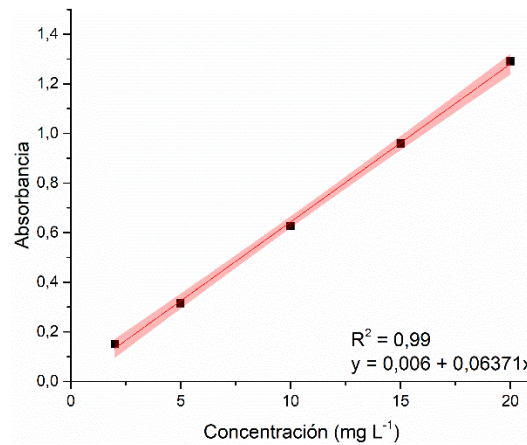


Figura 1.1.1 Curva de calibración de paracetamol, regresión lineal y banda de confianza (95%).

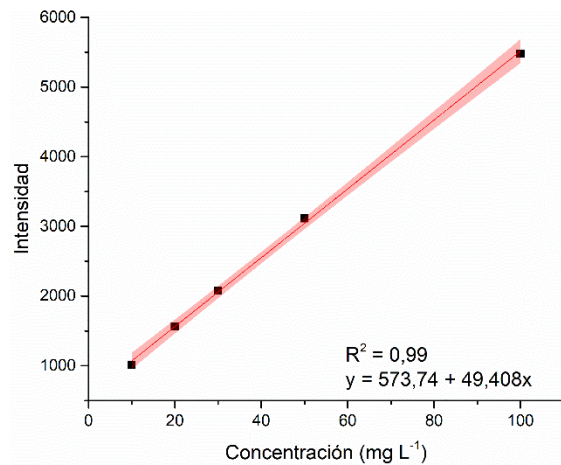


Figura 1.1.2 Curva de calibración de arsénico, regresión lineal y banda de confianza (95%).

1.2 FTIR del material Control 750

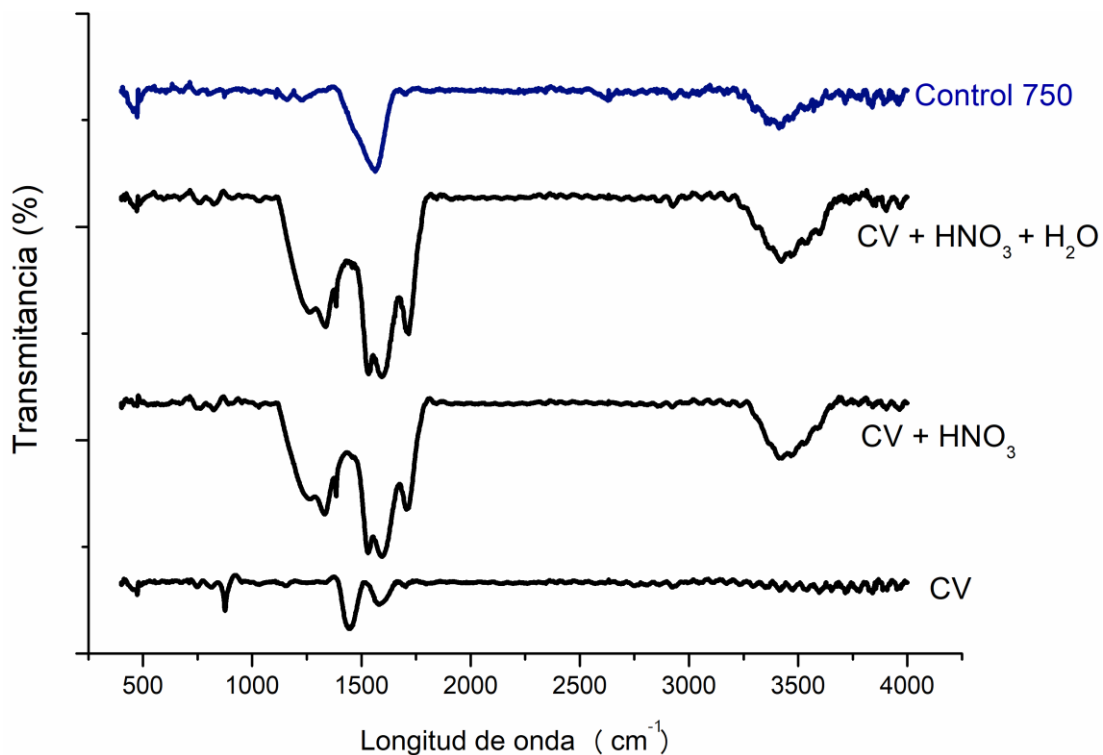


Figura 1.2.1 Espectro FTIR para el tratamiento Control 750 en las distintas etapas de síntesis.

1.3 Tablas de XPS

Tabla 1.3.1. Análisis de reconocimiento con XPS para CVII y CAII.

Pico		CVII	CAII
C	Energía de unión (eV)	284,15	284,38
	Porcentaje atómico %	28,47	18,16
	FWHM (eV)	1,51	1,63
O	Energía de unión (eV)	529,71	529,82
	Porcentaje atómico %	44,13	48,22
	FWHM (eV)	1,69	1,65

Fe	Energía de unión (eV)	710,61	710,71
	Porcentaje atómico %	25,67	31,01
	FWHM (eV)	4,24	4,22
K	Energía de unión (eV)	292,96	293,18
	Porcentaje atómico %	0,54	2,14
	FWHM (eV)	1,40	1,60
Ca	Energía de unión (eV)	347,76	349,67
	Porcentaje atómico %	1,19	0,47
	FWHM (eV)	3,65	5,17

Tabla 1.3.2. XPS de alta resolución para C1s de CVII y CAII. La energía de unión (BE), ancho altura mitad (FWHM) y porcentaje atómico de los picos ajustados para C1s.

Deconvoluciones C1s	CVII			CAII		
	BE (eV)	FWHM (eV)	%	BE (eV)	FWHM (eV)	%
1 (C-C, C-H, C=C)	284,11	1,36	60,29	284,3	1,29	46,93
2 (C-O-C, C-OH)	285,5	1,91	21,36	285,56	2,11	36,63
3 (CO ₃ ²⁻ , - COOH(R), O=C-O)	288,36	3,34	17,61	288,86	2,71	16,18

Tabla 1.3.3. XPS de alta resolución para O1s de CVII y CAII. La energía de unión (BE), ancho altura mitad (FWHM) y porcentaje atómico de los picos ajustados para O1s.

Deconvoluciones O1s	CVII			CAII		
	BE (eV)	FWHM (eV)	%	BE (eV)	FWHM (eV)	%
1 (Fe-O-Fe)	529,66	1,4	67,14	529,78	1,43	71,87
2 (C=O, Fe-OH)	531,07	1,51	22,14	531,21	1,56	23,1

3 (C-O-Fe)	532,38	2,23	7,11	532,85	1,65	3,11
4 (CO₃²⁻, - COOH(R))	533,63	3,37	1,25	535,68	2,46	1,92

Tabla 1.3.4. XPS de alta resolución para Fe2p de CVII y CAII. La energía de unión (BE), ancho altura mitad (FWHM) y porcentaje atómico de los picos ajustados para Fe2p.

Deconvoluciones Fe2p	CVII			CAII		
	BE (eV)	FWHM (eV)	%	BE (eV)	FWHM (eV)	%
1 (F/M)	709.75	0.98	1.62	709.78	0.91	1.73
2 (A/M/G)	710.55	3.03	30.23	710.65	2.93	28.95
3 (L/M/G)	711.79	0.88	0.03	-	-	-
4 (M/G)	712.84	2.46	8.54	-	-	-
5 (M/G)	714.42	2.16	3.81	713.27	3.1	13.22
6 Fe2p3/2sat	716.6	3.33	9.0	716.46	3.35	8.53
7 (F/A)	718.45	1.77	1.74	-	-	-
8 (F/L/G)	720.22	3.34	9.2	719.54	3.36	10.52
9 (M)	722.82	1.99	3.48	723.81	3.36	19.15
10 (F/A/L)	724.45	3.37	17.33	-	-	-
11 Fe2p1/2sat	727.58	3.36	7.11	726.85	3.36	9.44
12 (F)	731.12	3.36	4.66	729.8	2.55	2.85
13 (A)	733.63	2.68	2.39	732.73	3.36	5.61
14 sin asignar	735.75	2.65	0.88	-	-	-

1.4 Potencial Z de las beidellitas y montmorillonita

Las tres beidellitas y la montmorillonita sintéticas exhibieron una carga superficial negativa para todos los pH evaluados. Las curvas de potencial zeta de los compositos magnéticos, sin embargo, no muestran cambios significativos con respecto a los precursores, a pesar de que a pH menores a 6,7 la muestra Mag presenta potencial zeta positivo (Barraqué et al., 2018). Este hecho indica que la concentración de material magnético no es lo suficientemente alta como para revertir la carga negativa de las arcillas.

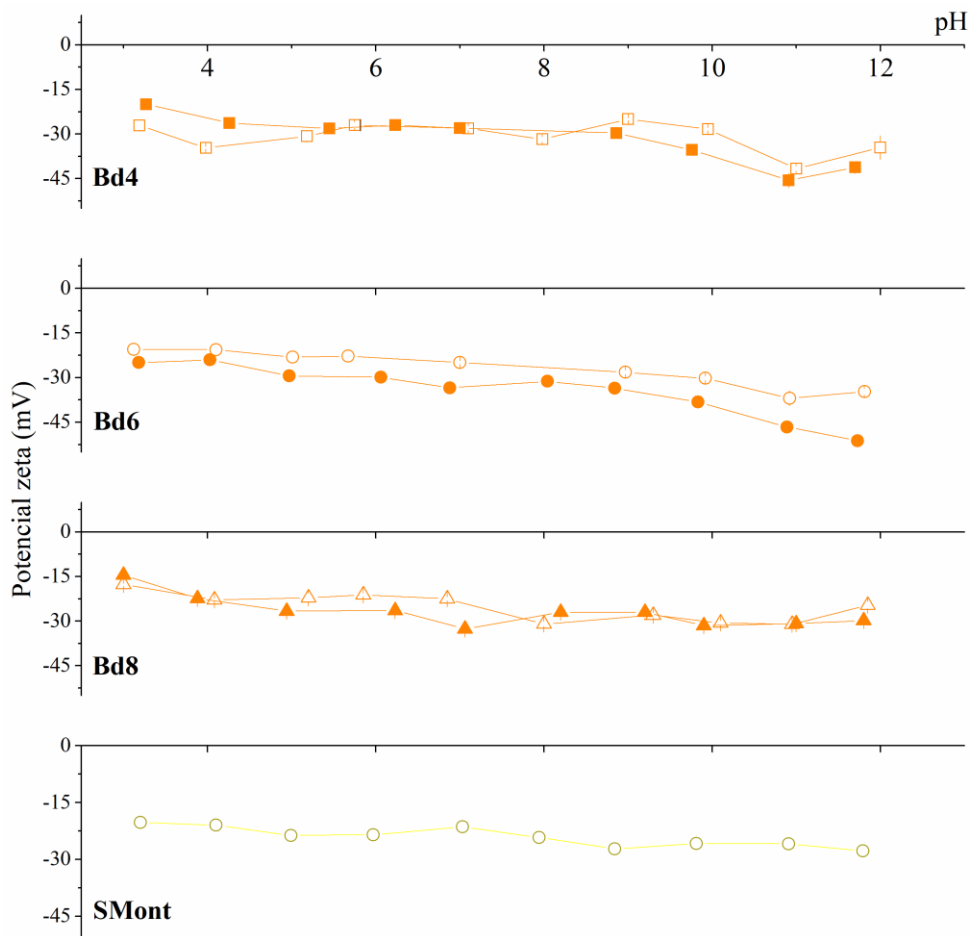


Figura 1.4.1 Curvas de potencial zeta para las arcillas (símbolos vacíos) y sus contrapartes magnéticas (símbolos llenos).

ANEXO 2.

Caracterización de materiales comerciales

2.1 Carbón activado

El carbón activado comercial utilizado en la tesis es de la empresa Clarimex S.A y, según lo que informan en la página web, es cáscara de coco activada físicamente con vapor.

La ficha técnica figura a continuación:

Tabla A2.1. Características del carbón comercial provistas en la ficha técnica del fabricante.

Parámetro	Especificaciones	Propiedades típicas
pH	Alcalino	8 – 10
Número de yodo (mg I₂ g⁻¹)	1000	-
Número de dureza (ASTM)	98	-
Densidad aparente (g cc⁻¹)	-	0,5
Cenizas (%)	-	7
Solubles en agua (%)	-	2
Actividad CTC (g 100g⁻¹)	-	60

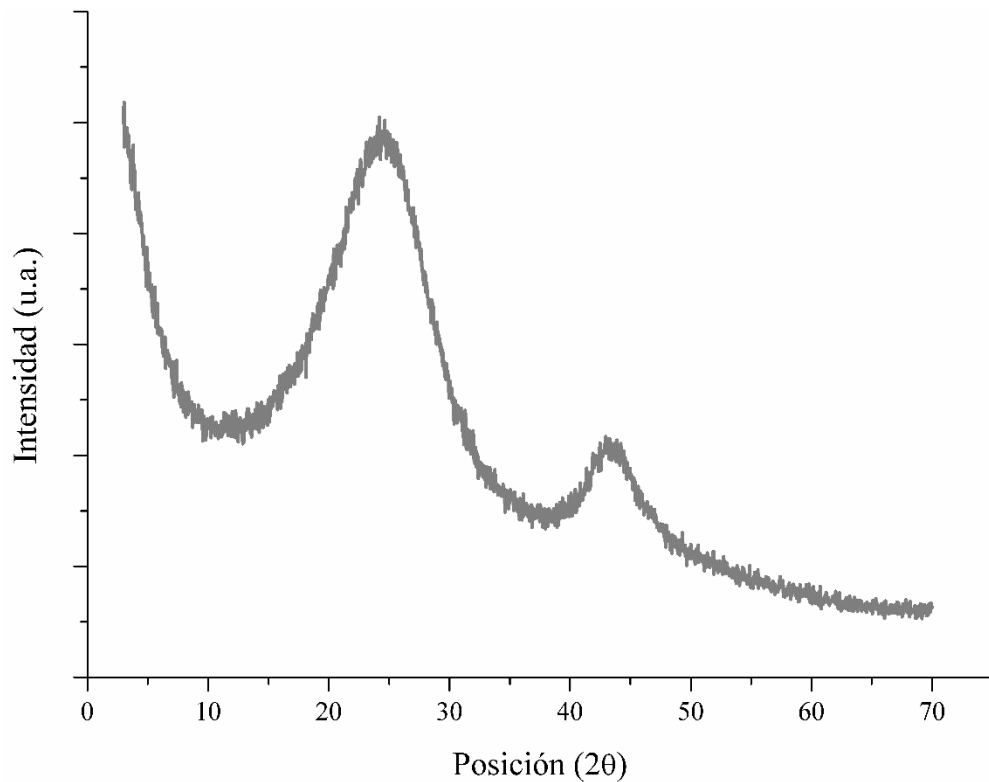


Figura A2.1 Difractograma del carbón activado comercial, CA. No presenta picos de difracción característicos de ninguna fase cristalina, pero sí los típicos de un carbón amorfo con estructura pseudografítica, resultando semejante a los difractogramas obtenidos en el horno Kon-Tiki en lo referente a los espaciados correspondientes al material carbonoso.

2.2 Gibbsita

Para sintetizar alúmina activada se partió de un *commodity* comercial a nivel mundial, la gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, hidróxido de aluminio, en formato de partículas color blanco y de tamaño homogéneo (aproximadamente 0,3 0,5 mm de diámetro). Se realizó un tratamiento térmico denominado *flash* -calcinción violenta-, en el cual se lo sometió directamente el

material a 600 °C por 30 minutos, sin rampa de calentamiento. Para ello, se pesó una masa fija del material en una cápsula de porcelana de boca ancha, asegurando un espesor no mayor a 0,5 cm de material dentro de la misma y se introdujo la cápsula directamente dentro del horno eléctrico (Marvel) cuando ya se encontraba a una temperatura estable de 600 °C. El difractograma presentado en la Figura A2.2.1 muestra la transformación de la gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) a óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) -deshidratación-, y la Figura A2.2.2 muestra los cambios texturales y morfológicos del material, donde se observa la aparición de grietas luego del tratamiento térmico, y un gran aumento en la superficie específica de $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Figura 2.2.3).

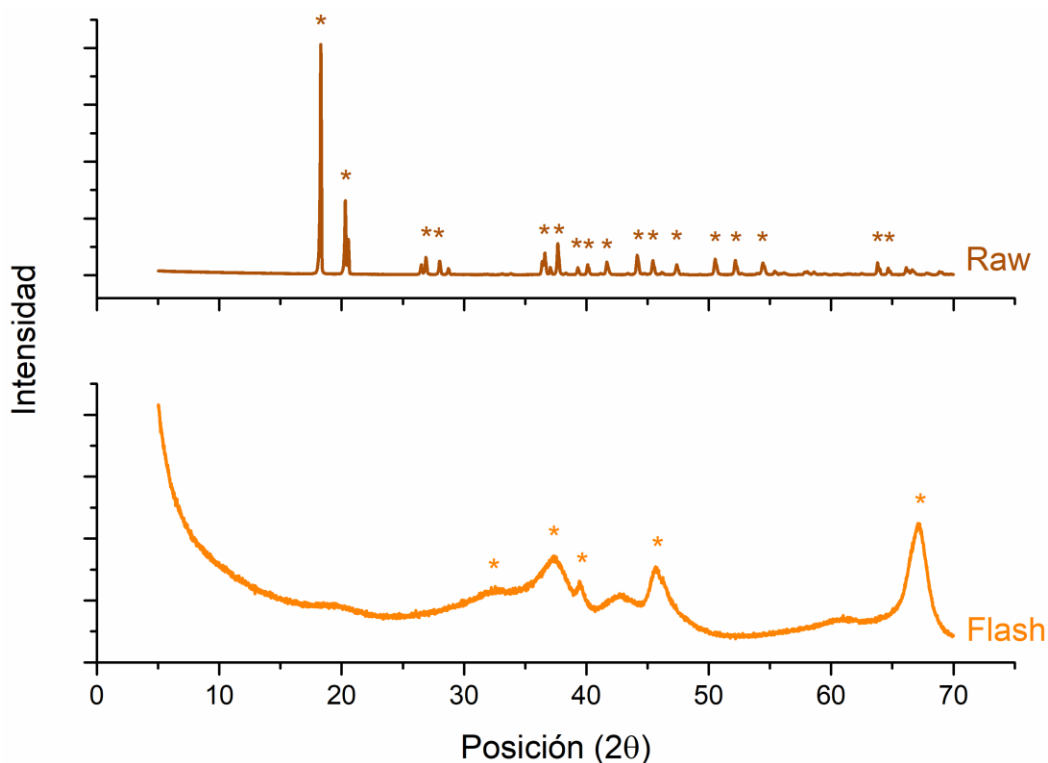


Figura A.2.2.1 Patrones de difracción de la Gibbsita Raw y la Gibbsita Flash (tratada térmicamente). (Códigos de referencia: *: 98-018-4003 y *: 98-006-8771).

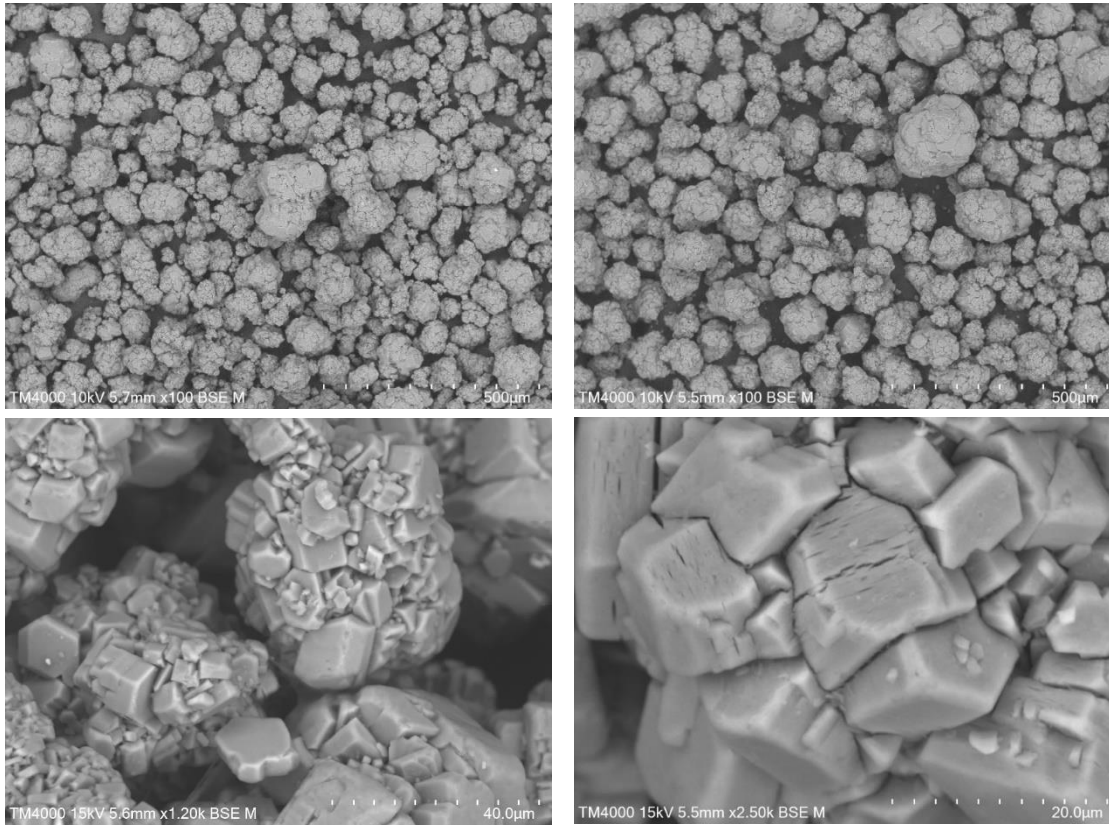


Figura A.2.2.2 Imágenes SEM de la Gibbsita Raw (izquierda) y la Gibbsita Flash (derecha).

En la Figura A.2.2.3 se observan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de la Gibbsita Raw (puntos marrones) y de la Gibbsita Flash (puntos naranjas), donde queda corroborado el cambio textural ocurrido luego del tratamiento térmico del material, no solo en el valor de la superficie específica mencionada en párrafo anterior, sino en la histéresis observada en el ciclo adsorción-desorción.

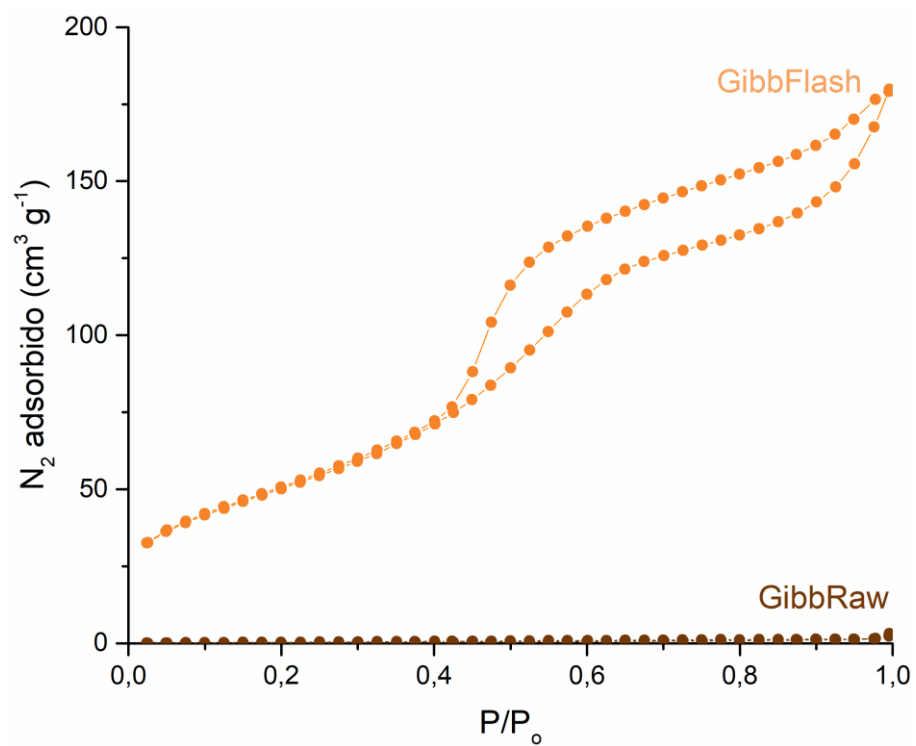


Figura A.2.2.3 Isothermas de N_2 de Gibbsita Raw (marrón) y la Gibbsita Flash (naranja).

ANEXO 3.

Publicaciones

3.1 En revistas internacionales:

- M. L. Montes, F. Barraqué, **A. L. Bursztyn Fuentes**, M. A. Taylor, R. C. Mercader, J. Brendlé, R. M. Torres Sanchez. “Effect of synthetic beidellite structural characteristics on the properties of beidellite/Fe oxides magnetic composites as Sr and Cs adsorbent materials”. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 245: 1-8, 2020. (ISSN: 0254-0584).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122760>

- **A. L. Bursztyn Fuentes**, R. L. S. Canevesi, P. Gadonneix, S. Mathieu, A. Celzard, V. Fierro. “Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons”. *Industrial Crops and Products*, Vol. 155: 1-10, 2020. (ISSN: 0926-6690).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112740>