

INSTITUTO COSTARRICENSE DE ACUEDUCTOS Y ALCANTARILLADOS
SAN JOSÉ- COSTA RICA

Informe 5

Fase II-B: Protocolo de pruebas con herramienta para análisis
Número de procedimiento 2020CD-000016-002140000

“Investigación en Plaguicidas”

Nombre del proveedor:

Fundación Tecnológica de Costa Rica, FUNDATEC.

Instituto Tecnológico de Costa Rica, ITCR

Centro de Investigación en Protección Ambiental (CIPA), Escuela de Química



Profesional responsable del proyecto. Dr. Ing. Luis G. Romero Esquivel
(Colegio de Químicos de Costa Rica No. 1321)

Equipo a cargo del Proyecto:
Ing. José Ricardo González Rodríguez
(CFIA: IAMB-30890)

26 de marzo, 2021



**Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados
Centro de Documentación e Información
UEN Investigación y Desarrollo**



**AUTORIZACIÓN INSTITUCIONAL PARA PUBLICAR TESIS, ESTUDIOS,
ARTÍCULOS Y/O INFORMES PROPIEDAD INTELECTUAL DE AyA EN EL
REPOSITORIO DIGITAL DEL CEDI**

Yo, Jorge Luis Zapata Arroyo

N° Cédula: 2-0564-875

Dependencia: Gerencia General

Autorizo como Gerente General y representante legal del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (AyA) cédula jurídica 4-000-042138 al Centro de Documentación e Información (CEDI) de la UEN Investigación y Desarrollo la inclusión, publicación y difusión en su Repositorio Digital y Catálogo en línea (OPAC) la documentación incluida en la lista adjunta.

Se trata de estudios y documentos cuyos derechos intelectuales y de uso son exclusivos de nuestra institución.

E-mail: gerenciageneral@aya.go.cr N° Teléfono: 2242-5090

Firma: _____

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1	PROTOCOLO CARACTERIZACIÓN	7
1.1	Alcance.....	7
1.2	Objetivo general.....	7
1.3	Uso recomendado.....	7
1.4	Interferencias	7
1.5	Equipos y materiales.....	7
1.5.1	Equipos.....	7
1.5.2	Materiales	8
1.6	Procedimientos	9
1.6.1	Porcentaje de humedad.....	9
1.6.2	Densidad aparente.....	9
1.6.3	Densidad real	9
1.6.3.1	GAC	10
1.6.3.2	PAC.....	11
1.6.4	Granulometría	12
1.6.4.1	GAC	12
1.6.4.2	PAC.....	13
1.6.5	Número de yodo.....	14
1.6.6	Área superficial.....	16
2	PROTOCOLO PRUEBAS ADSORCIÓN	18

2.1	Alcance.....	18
2.2	Objetivo general.....	18
2.3	Uso recomendado.....	18
2.4	Interferencias	18
2.5	Equipos y materiales.....	19
2.5.1	Equipos.....	19
2.5.2	Materiales	20
2.6	Procedimientos	20
2.6.1	Preparación previa a los ensayos de adsorción	20
2.6.1.1	Molienda y tamizado de los carbones activados granulares	20
2.6.1.2	Lavado de los carbones activados	21
2.6.1.3	Preparación de las dispersiones de carbón activado.....	22
2.6.1.4	Verificación de la dosificación de carbón activado por medio de las dispersiones o slurrys.....	22
2.6.1.5	Preparación de la disolución del contaminante.....	23
2.6.1.6	Matriz de agua utilizada	23
2.6.2	Pruebas de adsorción preliminar	24
2.6.3	Cinética de remoción de bromacil	25
2.6.4	Equilibrio de adsorción: Isotermas	27
2.6.5	Análisis del agua cruda y al agua tratada	28
3	PROCOLO PRUEBAS BATCH	29
3.1	Alcance.....	29

3.2	Objetivo general.....	29
3.3	Uso recomendado.....	29
3.4	Interferencias	29
3.5	Equipos y materiales.....	30
3.5.1	Equipos.....	30
3.6	Procedimientos	30
3.6.1	Estimación de la dosis óptima	30
3.6.1.1	Estimación directa a partir de la isoterma	30
3.6.1.2	Estimación por modelación de la cinética de remoción variando la dosis de adsorbente utilizando el modelo HSDM simplificado	30
3.6.1.3	Ensayo de dosis óptima	32
4	PROTOCOLO PRUEBAS EN COLUMNA	33
4.1	Alcance.....	33
4.2	Objetivo general.....	33
4.3	Uso recomendado.....	33
4.4	Interferencias	33
4.5	Equipos y materiales.....	34
4.5.1	Equipos.....	34
4.5.2	Materiales	34
4.6	Procedimientos	35
4.6.1	Ensayo de curva de ruptura a escala de laboratorio	35
4.6.2	Montaje del ensayo RSSCT.....	36

4.6.2.1	Selección de parámetros operativos - diámetro de partícula SC	36
4.6.2.2	Estimación de la duración del ensayo y volumen de agua.....	37
4.6.2.3	Preparación del carbón activado	38
4.6.2.4	Montaje de la columna	39
4.6.2.5	Preparación del agua de entrada.....	41
4.6.2.6	Monitoreo del ensayo RSSCT	42
4.6.2.7	Escalamiento	42
5	Referencias	43

LISTA DE ABREVIATURAS

ANSI: American National Standards Institute (Instituto Nacional Estadounidense de Estándares)

ASTM: American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)

AWWA: American Water Works Association (Asociación Americana de Obras de Agua)

AyA: Instituto de Acueductos y Alcantarillados

BET: Isoterma Brunauer-Emmett-Teller

BIT: Bituminoso

CAS: Número de registro

CIPA: Centro de Investigación en Protección Ambiental

CO: Coco

CU: Coeficiente de uniformidad

D₁₀: Diámetro al 10 % en prueba de granulometría

D₆₀: Diámetro al 60 % en prueba de granulometría

GAC: Carbón activado granular

I₂: Yodo molecular

LASA: Laboratorio de Servicios Analíticos

MPD: Tamaño de partícula promedio

N₂: Nitrógeno molecular

PAC: Carbón activado en polvo

UCR: Universidad de Costa Rica

1 PROTOCOLO CARACTERIZACIÓN

1.1 Alcance

El presente protocolo brinda los insumos necesarios para caracterizar de forma física diferentes tipos de carbón activado, independientemente de su origen y granulometría. Se limita a los parámetros de porcentaje de humedad, densidad real y aparente, granulometría, número de yodo y área superficial.

1.2 Objetivo general

Caracterizar el carbón activado a partir de sus propiedades físicas.

1.3 Uso recomendado

Este protocolo se recomienda para caracterizar tanto carbones activados en polvo como granulares independientemente de su materia prima de origen. Adicionalmente, este protocolo aborda aspectos técnicos con los que se pretende se puedan verificar las propiedades más importantes (en cuanto adsorción) contra los valores descritos en las hojas técnicas de los productos.

1.4 Interferencias

No existen interferencias para los ensayos desarrollados en este protocolo.

1.5 Equipos y materiales

1.5.1 Equipos

Tabla 1. Lista de equipos a utilizar.

Equipo	Marca/Modelo	Cantidad
Balanza analítica	AND GR-200	1
Balanza granataria	Sartorius M-Power	1
Balanza con precisión 0.1 g	-	1
Beakers con capacidades de 10, 50, 100, 250, 400, 600, 1000 mL	-	10 mL (2), 50 mL(3), 100 mL (5), 250 mL(8), 400 mL (10), 600 mL (10), 1 L (10)

Agitadores de vidrio	-	10
Agitador magnético con calentador	Thermo Fisher Cimarec+	1
Bureta de 25 mL	-	1
Pipetas de 10, 25, 50 y 100 mL	-	10 mL (1), 25 mL (3), 50 mL(6), 100 mL (1)
Embudos de vidrio de 50 mm y 100 mm	-	6
Goteros	-	4
Horno	Thermo Fisher PR305225M	1
Termómetro digital	TP101	1
Desecadores	-	3
Cápsulas de porcelana	-	25
Balones aforados de 100 mL y 1 L	-	100 mL (8), 1 L (7)
Recipientes ámbar 1 L	-	4
Frascos yodimétricos de 500 mL	-	6
Erlenmeyers de 250 mL	-	9
Probetas de 10 mL, 100 mL, 250 mL, 500 mL y 1 L	-	10 mL (4), 100 mL (2), 250 mL (3), 500 mL (1), 1L (2)
Tamizador mecánico	Retsch AS 200 Control	1
Tamices ASTM N°8, 10, 12,16, 20, 30, 40, 200 y 325	-	1 c/u
Brocha fina y gruesa	-	1 c/u

1.5.2 Materiales

Tabla 2. Lista de materiales a utilizar.

Material / Reactivo	Marca y Número CAS
Papel Whatman #40	Whatman
Yodo sólido sublimado	Merck (CAS 7553-56-2)
Yodato de potasio, reactivo	J.T. Baker (CAS: 7758-05-6)
Yoduro de potasio, reactivo	Sigma Aldrich (CAS: 7681-11-0)
Almidón de papa	Comercial
Ácido clorhídrico	J.T. Baker (CAS: 7647-01-0)
Carbonato de sodio anhidro	J.T. Baker (CAS: 497-19-8)
Desecante (Sulfato de calcio)	Drierite (CAS: 7778-18-9) (CAS: 7646-79-9)

Agua destilada	
Carbones activados granulares (GAC) y en polvo (PAC)	Ver Tabla 3.

1.6 Procedimientos

1.6.1 Porcentaje de humedad

El porcentaje de humedad cuantifica la cantidad de agua contenida en una muestra de carbón activado, en términos de porcentaje. Para la determinación del porcentaje de humedad se debe utilizar el estándar ASTM D2867-17 “Moisture in Activated Carbon” por medio del método de secado al horno para materiales más finos que la malla N°50.

1.6.2 Densidad aparente

La densidad aparente es un parámetro importante para caracterizar la relación masa/volumen en lechos de filtración (Worch, 2012). Este mide la relación entre la masa seca y el volumen que ocupa un material, incluyendo vacíos (Crittenden, Trussell, Hand, Howe, & Tchobanoglous, 2012). Para la determinación de la densidad aparente del GAC se debe seguir el método ASTM D2854-09 “Apparent Density of Activated Carbon”. Para el caso del PAC no existe una norma ASTM o similar, por tanto, se recomienda utilizar el mismo estándar mencionado cambiando el tamaño de la probeta de 250 mL a una de capacidad de 10 mL dado que por el tamaño de partícula del PAC usar mayores cantidades se dificulta a nivel de laboratorio.

1.6.3 Densidad real

La densidad real es una relación del peso de las partículas de adsorbentes secas divididas por el volumen de sólido sin poros (Worch, 2012). En el caso de la determinación de la densidad real no existe un método estandarizado para su determinación en carbón activado, por lo que es necesario adaptar otros métodos

para poder determinarlo. En las subsecciones 1.7.3.1 y 1.7.3.2 se detallan los métodos modificados.

1.6.3.1 GAC

Para la determinación de la densidad real del carbón activado granular se utiliza el método ASTM C128-12 “Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate” con algunas modificaciones. Para esto, se pesa un balón aforado de 100.00 mL seco. Posteriormente, se llena de agua de agua destilada hasta la marca de aforo y se pesa nuevamente. Seguidamente, se pesa una masa de GAC seca de aproximadamente 30,00 g en un beaker de 600 mL con la ayuda de una balanza granataria. La cantidad de GAC a utilizar no debe exceder el 50 % del volumen del balón utilizado, en el caso de un balón de 100 mL, la cantidad máxima será 50 g (ASTM, 2012). Luego, para eliminar el aire de los poros del GAC, en lugar de sumergirlo por 72 horas en agua, se hierve con agua por 2 horas. Lo anterior es debido a que el carbón activado cuenta con una mayor porosidad interna que los agregados finos de los cuales es objeto el estándar, además, el proceso de ebullición acelera la liberación de aire. Se agrega agua a medida que se va evaporando para mantener el volumen constante. Posteriormente, se deja enfriar a temperatura ambiente, se decanta el exceso de agua y transfiere a un balón aforado de 100,00 mL, se afora con agua destilada y se pesa.

Se utiliza la Ecuación 1 para la determinación de la densidad real:

$$\text{Densidad real (kg/m}^3\text{)} = \frac{\rho \cdot A}{B+A-C} \quad (1)$$

Donde, ρ es de la densidad del agua a la temperatura de aforo en kg/m^3 , A es la masa seca de GAC en g, B es la masa del balón aforado lleno de agua en g, y C es la masa del balón aforado lleno de agua hasta la marca de aforo y GAC en g.

La resta de A+B-C, lo que ofrece es la masa de agua que ocupa el carbón activado al estar dentro del balón aforado, sin incluir espacio entre partículas e intra-partícula.

Se debe notar que el cociente $A/(A+B-C)$ tiene la forma del cálculo de una densidad específica ($\rho_{\text{carbón}}/\rho_{\text{agua}}$). Sin embargo, en el cálculo se toma de forma gravimétrica debido a que tanto el numerador como el denominador tienen el mismo volumen ($\rho=m/v$) ya que ambos volúmenes corresponden al carbón.

Por otro lado, se aclara que a pesar de que el procedimiento seguido es similar al del PAC (descrito abajo), para el GAC se toma como referencia una norma para materiales granulares y para el PAC se toma como referencia una norma para suelos y arcillas (materiales muy finos). La norma de materiales granulares brinda además el procedimiento para la determinación de otras densidades, tales como la densidad de partícula.

1.6.3.2 PAC

Para la determinación de la densidad real del carbón activado en polvo se adaptó el método ASTM D854-14 "Specific Gravity of Soils Solids by Water Pycnometer". En resumen, se debe calibrar un balón aforado de 1000,0 mL en condiciones de sequedad y lleno de agua destilada al igual que en 1.6.3.1. Se pesa una masa de PAC seca de aproximadamente 30,00 g en un beaker de 600 mL con la ayuda de una balanza granataria. Luego, para eliminar el aire de los poros del PAC se hierve con 400 mL agua por 2 horas. Se agrega agua a medida que se va evaporando para mantener el volumen constante. Posteriormente, se deja enfriar a temperatura ambiente, se transvasa el lodo de PAC al balón aforado de 1000,0 mL, se afora con agua y se pesa. Este procedimiento establece una tabla de masas recomendadas para diversos tipos de suelos, en el caso del PAC al tener un alto contenido de finos se puede considerar como una arcilla, para lo cual el método recomienda un valor de 50 ± 10 g de muestra para un volumen de 500 mL. En contraste con el método

se recomienda realizar la medición con un balón de 1 L en lugar de 500 mL debido a que el lodo inicial se realiza con 400 mL, lo cual deja un volumen muy pequeño para realizar lavados cuantitativos a las paredes del beaker. Además, el método ASTM D854-14 establece que el procedimiento de de-aireado con calor se puede hacer directamente en el balón, sin embargo, este no se recomienda debido a que la alta temperatura de la plantilla puede descalibrar los balones aforados. Por lo cual se recomienda seguir el procedimiento descrito.

$$G_t = \frac{M_s}{(M_{\rho_{w,t}} - (M_{\rho_{ws,t}} - M_s))} \quad (2)$$

Donde, G_t es la gravedad específica, M_s es la masa seca de PAC en g, $M_{\rho_{w,t}}$ es la masa del balón aforado lleno a agua en g, y $M_{\rho_{ws,t}}$ es la masa del balón aforado lleno de agua y PAC en g.

Adicionalmente, la densidad real (Ecuación 3) se calcula a partir de la gravedad específica determinada en la Ecuación 2.

$$\text{Densidad real (kg/m}^3\text{)} = \rho \cdot G_t \quad (3)$$

Donde, ρ es la densidad del agua a la temperatura (24.8 ± 1.0 °) del ensayo en kg/m^3 y G_t es la gravedad específica.

1.6.4 Granulometría

La granulometría es el estudio realizado a un material particulado para conocer la distribución estadística de tamaños de partícula. Su determinación es necesaria a fin de proporcionar el contacto adecuado con los contaminantes en un lecho filtrante y optimizar la pérdida de carga (ASTM, 2016).

1.6.4.1 GAC

Para la determinación de la granulometría del carbón activado granular se debe utilizar el estándar ASTM D2862-16 "Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon". En esta, se seleccionan las mallas correspondientes a la granulometría

definida en la hoja técnica para el ensayo. Por ejemplo, para un carbón de granulometría 12x40 se seleccionan mallas entre la 12 y la 40. Entre estas se encuentran 12, 16, 20, 30, 40. Una vez seleccionadas se colocan en un equipo de tamizado mecánico. Se mide un volumen de GAC cercano a 200 mL en una probeta y se pesa sobre una charola de metal en una balanza granataria. Se anota su masa. Posteriormente, se vierte sobre la malla superior (malla N° 12), y se cierra el equipo de agitación. Se deja agitar por 10 minutos a una amplitud de tamizado de 1 mm/g. Una vez concluido el tiempo, se remueven los tamices del equipo. Seguidamente a cada tamiz se le remueven las partículas retenidas con la ayuda de cepillos metálicos y se separa dicha fracción. Se pesa la masa retenida en cada tamiz y separada en una balanza granataria y se procede a analizar los datos.

El análisis de datos consiste en graficar el porcentaje retenido acumulado en cada tamiz contra el tamaño de partícula. Obtener visualmente el tamaño de apertura en el cual se acumula el 10 % (d_{10}) y el 60 % (d_{60}). Posteriormente, obtener el coeficiente de uniformidad (CU) con la relación $CU = d_{60} / d_{10}$.

1.6.4.2 PAC

Para la determinación de la granulometría del carbón activado en polvo se recomienda utilizar el método ASTM D5158-98 "Determination of Particle Size of Powdered Activated Carbon by Air-Jet Sieving". Sin embargo, si no se cuenta con este equipo se puede utilizar un equipo agitación mecánico con algunas modificaciones en el procedimiento al método D5158-98. La modificación consiste en utilizar equipo tamizado mecánico, en lugar de un equipo de tamizado con aire, con una amplitud de tamizado menor a (1 mm/g) (0.5 mm/g, recomendada) para evitar su volatilización. La amplitud de tamizado genera un efecto de vibración sobre las partículas para ayudarles a encontrar los espacios vacíos en los tamices. Cuando esta se programa para valores por encima de 1 mm/g las partículas de PAC pueden volatilizarse y alcanzar las paredes del tamiz o la superficie inferior del tamiz

superior, dificultando la limpieza y generando error en la medición. Además, se aumentará el tiempo de tamizado de 10 minutos a 30 minutos para asegurar el correcto tamizado de la muestra.

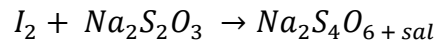
Para este procedimiento se requiere el uso de la malla N°200 y la N°325 colocadas en serie debido a que se tienen partículas en dicho rango. A diferencia del procedimiento 1.6.4.1, este procedimiento no requiere de una curva de porcentajes acumulados, sino que lo que utiliza es el porcentaje de material que pasa a través de cada tamiz. Para esto, se sugiere utilizar una masa de 10 g de PAC, colocarla sobre la malla más gruesa (N°200), tapar el equipo de tamizado. Ponerlo a funcionar por 30 minutos a una amplitud de tamizado de 0.5 mm/g. Una vez finalizado el tiempo, remover los tamices del equipo y con la ayuda de un pincel fino remover toda partícula de las superficies del tamiz en cuestión. Seguidamente, cuantificar la masa retenida en cada tamiz y calcular el porcentaje de masa que pasó a través de cada tamiz. El procedimiento se recomienda realizar por triplicado.

1.6.5 Número de yodo

El número de yodo es un indicador de la porosidad de un carbón activado, y puede ser utilizado como una aproximación al área superficial para algunos tipos de carbón activado (ASTM, 2006). Para el análisis del número de yodo se recomienda seguir a detalle el estándar ASTM D4607-94 "Determination of Iodine Number of Activated Carbon". El número de yodo se realiza de forma similar a un ensayo de adsorción, en el cual se aplican diferentes dosis de carbón y se obtienen diferentes capacidades de adsorción. Posteriormente, con la ayuda de una regresión lineal se reporta el valor de adsorción a la concentración residual de 0.02 N de I₂.

El ensayo de número de yodo requiere de la preparación de 4 disoluciones principales: Yodato de potasio KIO₃ 0.1000 N, disolución de yodo I₂ 0.1000 N, tiosulfato de sodio Na₂S₂O₃ 0.1000 N y almidón. El procedimiento de titulación utiliza el Na₂S₂O₃ para reducir el I₂ presente y cuantificar por estequiometría su

concentración. La disolución de yodo pasa de un color amarillo pardo a translúcida. Se utiliza el almidón como indicador en el cambio de color, dando un color azul cerca del punto de viraje.



Para la preparación del ensayo se deben estandarizar todas las disoluciones utilizadas. El proceso de estandarización inicia con el $Na_2S_2O_3$, el cual será el agente valorante, este se valora con el KIO_3 el cual es el patrón de referencia, por lo que debe ser preparado con suma precisión. Posteriormente, se estandariza la disolución de yodo I_2 , este se titula con el $Na_2S_2O_3$. La disolución de yodo será la que se utilizará para todos los ensayos de carbón, por lo cual se deben preparar altos volúmenes dependiendo de la cantidad de muestras a procesar, por regla general, por cada litro de solución se realizan al menos 3 set de muestras de carbón (se explica más adelante) y una estandarización.

El procedimiento de estimación del número de yodo implica la utilización de 3 diferentes dosis de carbón, las cuales deben ser suficientes para alcanzar concentraciones residuales de I_2 entre 0.008 N y 0.04 N. Por lo cual, se debe tener un valor de referencia del número de yodo del carbón para poder estimarse las 3 dosis. El procedimiento de estimación no es sencillo debido a que depende de la veracidad de los datos de referencia. En caso de no contar con un valor de referencia se recomienda empezar con un valor de 1 g de carbón, que equivale a un número de yodo (normalidad residual de 0.02 N) de 1000 mg/g, utilizando un volumen de yodo de 100 mL (0.1000N). Si la concentración residual es menor a 0.008 N se debe disminuir la cantidad de carbón y si es mayor a 0.04 N se debe aumentar. Al completar los 3 puntos en el rango de concentraciones se realiza una regresión lineal graficando la capacidad de adsorción de I_2 (X/M) vs la concentración de I_2 residual (N) en un gráfico log-log y obtener visualmente el valor de X/M a la

concentración de 0.02 N que corresponde al número de yodo. El procedimiento se recomienda realizar por duplicado.

El procedimiento experimental de determinación de número de yodo se resume a continuación. En un envase yodimétrico se agrega una determinada cantidad de carbón. Posteriormente, se le agregan 10 mL de HCl al 5 % y se coloca en una plantilla hasta hervir por 20 segundos. Seguidamente, se deja enfriar a temperatura ambiente. Después de esto, se le agregan 100 mL de la disolución de yodo 0.1000 N, se tapa inmediatamente y se agita vigorosamente por 30 segundos. Seguidamente, se separa el carbón con la ayuda de un papel filtro sobre un embudo. Posteriormente, se toman 20 mL del filtrado para realizar enjuagues a una pipeta. Una vez ambientada, se toman 50 mL para titular con el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Se valora la disolución rápidamente hasta alcanzar un color amarillo pálido. Posteriormente, se agregan 5 gotas de almidón y se continúa valorando hasta que el color no sea apreciable. Se cuantifica la cantidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumida y se obtiene la concentración de I_2 residual (Ecuación 4) y la X/M para dicha dosis (Ecuación 5). El procedimiento se repite con las otras dos dosis diferentes.

$$C = \frac{N_1 * S}{F} \quad (4)$$

$$X/M = \frac{12693 * N_2 - \frac{I+H}{F} * 126.93 N_1 * S}{M} \quad (5)$$

Donde C es la concentración residual de I_2 en N, N_1 es la normalidad del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, S es la cantidad de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido en mL, F es volumen de I_2 valorado en mL, N_2 es la normalidad del I_2 , I es el volumen de yodo aplicado al carbón en mL, H es el volumen de HCl utilizado en mL.

1.6.6 Área superficial

Los adsorbentes porosos generalmente poseen áreas de superficiales internas que exceden las áreas de superficie externa (Worch, 2012). El conocer la cantidad de área disponible en un carbón es de suma importancia debido a que la adsorción es

un fenómeno que ocurre en la superficie y se ve limitado, entre otros factores, por este.

El área superficial se recomienda medir utilizando una isoterma de adsorción con moléculas de nitrógeno (N₂) y luego analizando los datos utilizando la ecuación de isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Summers, Knappe, & Snoeyink, 2011). El equipamiento requerido para esta prueba es altamente especializado, por lo cual es recomendable contratar el servicio. En el país los ensayos de área superficial se pueden llevar a cabo por el Dr. Erick Castellón, en el Laboratorio de Servicios Analíticos (LASA) de la Universidad de Costa Rica (UCR). Para el cálculo del área BET se utiliza la ecuación 6, la cual refiere a el modelo BET de forma linealizada.

$$\frac{x}{n(1-x)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} x \quad (6)$$

Donde n es la cantidad de nitrógeno adsorbido en el material por unidad de masa de la muestra a 78 K, n_m es la cantidad de nitrógeno que conforma una monocapa que se adsorbe en el material por unidad de masa de la muestra, C es un parámetro relacionado con las interacciones adsorbato-adsorbente, y x es la presión relativa (Presión/Presión atmosférica).

2 PROTOCOLO PRUEBAS ADSORCIÓN

2.1 Alcance

El presente protocolo brinda los insumos necesarios para determinar la capacidad de adsorción de diferentes tipos de carbón activado, independientemente de su origen y granulometría. Se limita a obtener la capacidad de adsorción a partir del modelo de Freundlich y a comparar diferentes carbones con base en la capacidad brindada por dicho modelo. Además, define los parámetros de adsorción a partir de condiciones de aguas naturales, las cuales deben de estar caracterizadas con anterioridad para ayudar a explicar los fenómenos de adsorción.

2.2 Objetivo general

Determinar la capacidad de adsorción de un determinado carbón activado.

2.3 Uso recomendado

Se recomienda el uso de este protocolo para comparar diferentes marcas de carbones, orígenes o granulometrías con base en su capacidad de adsorción. Esto con el fin de contar con una base de datos de carbones que presentan mayor potencial de aplicación en tratamiento de agua.

2.4 Interferencias

Entre los interferentes se encuentran el pH y la presencia compuestos orgánicos que no sean el compuesto contaminante de interés, tales como materia orgánica o hidrocarburos. Adicionalmente, algunos cationes podrían tener un efecto en la capacidad de adsorción o la presencia de cloro en el agua cruda.

2.5 Equipos y materiales

2.5.1 Equipos

Tabla 1. Lista de equipos a utilizar.

Equipo	Marca/Modelo	Cantidad
Balanza analítica	AND/GR-200	1
Balanza granataria	Sartorius/M-Power	1
Horno	Thermo Fisher/ PR305225M	1
Centrifuga	Cannon/CT-500	1
Molino	IKA/MF10	1
Mortero y pistilo	-	1
Jar tester	Philips & Bird/PB-700	1
Baño ultrasónico	Fisher Scientific/FS-110	1
Agitador magnético con calentador	Thermo Fisher/Cimarec+	1
Micropipeta de 10.0 mL	Boeco	1
Micropipeta de 5.000 mL	Eppendorf	1
Termómetro digital	TP101	1
Tamiz ASTM N° 200	-	1
Tamiz ASTM N° 325	-	1
Desecadores	-	3
Beakers de 100 mL	-	4
Beakers de 400 mL	-	4
Beaker de 4 L	-	1
Balones aforados de 500 mL	-	6
Probeta de 1 L	-	1
Recipientes ámbar 1 L	-	2
Recipientes de vidrio 500 mL	-	4
Cápsulas de porcelana	-	25
Agitadores de vidrio	-	4
Puntas de micropipeta de 10 y 5 mL	-	30 y 30
Tubos falcon 50 mL	-	12
Agitadores magnéticos	-	4
Goterros	-	4
Piseta	-	-

2.5.2 Materiales

Tabla 2. Lista de materiales a utilizar.

Material / Reactivo	Marca y Número CAS
Agua ultrapura	-
Desecante	Drierite
Carbones activados granulares (GAC) o en polvo (PAC)	

2.6 Procedimientos

Los materiales seleccionados deben ser sometidos a reducción de partícula, lavado con agua ultrapura y posteriormente se prepararon dispersiones para ser aplicados en los ensayos de adsorción realizados: cinética e isotermas. A continuación, se detallan los procedimientos a emplear.

2.6.1 Preparación previa a los ensayos de adsorción

2.6.1.1 Molienda y tamizado de los carbones activados granulares

La norma ASTM D5919-96 “Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by a Micro-Isotherm Technique for Adsorbates at ppb Concentrations” establece que para las pruebas de adsorción se debe utilizar carbón activado en polvo (90 % pase a través del tamiz N°325, 44 μm). Por lo cual, las muestras de carbón con tamaños mayores a estos deben ser molidas con la ayuda de un molino o con mortero y pistilo para alcanzar el tamaño estipulado. El tamizado de estos materiales puede realizarse en seco o húmedo, según sugiere la norma D-5919-96 (ASTM, 2017). El tamizado en húmedo reduce el tiempo de tamizado debido a que el agua conduce a las partículas a las aperturas del tamiz y además evita la volatilización de este, facilitando la limpieza de los tamices. Por estas razones, el tamizado de los carbones activados es recomendable por medio de tamizado en húmedo.

La molienda del carbón se recomienda empezarla con la ayuda de un molino, debido a que es un procedimiento laborioso. Reducir lo máximo posible su tamaño y posteriormente con la ayuda de mortero y pistilo continuar el trabajo hasta ver un polvo fino. Se recomienda moler una masa de 50 gramos de GAC. Posteriormente, el tamizado consiste en humedecer el carbón molido previo a su colocación sobre el tamiz N°325. Por ejemplo, hacer un lodo de 50 g de carbón molido en 200 mL de agua destilada. Posteriormente irle agregando agua destilada en forma de chorro o con piseta al carbón que se encuentra sobre el tamiz. Se recolecta la porción que pasa por el tamiz N°325 y se deja sedimentar para posteriormente separarse por decantación. Se recomienda que la cantidad de agua utilizada sea suficiente para lavar el carbón a través del tamiz y no sobrepase los 2 L debido a que el procedimiento de decantado y secado se hace más complicado.

Una vez decantado el carbón activado, el lodo fino se centrifuga a 3000 rpm y se decanta el exceso de agua. Posteriormente, se coloca sobre un crisol de porcelana y se seca en un horno a 130°C por 3 horas.

2.6.1.2 Lavado de los carbones activados

En este procedimiento se toma una masa de aproximadamente 20 g de carbón activado en polvo y se le agregan 250 mL de agua ultrapura para formar un lodo. Luego, este se agita con agitador de vidrio hasta homogeneizar. Posteriormente, se transfiere a tubos plásticos de fondo cónico (falcon) de 50 mL y se centrifugan a 3000 rpm (en lugar de 2000 rpm según la norma D5919 – 96 “Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by a Micro-Isotherm Technique for Adsorbates at ppb Concentrations”) por 15 minutos. Terminado el tiempo se decanta el sobrenadante y se llena el tubo falcon con agua ultrapura. Posteriormente, se agita hasta homogeneizar y se repite el proceso de centrifuga. El proceso se realiza por triplicado.

Finalmente, el carbón activado lavado y sin líquido sobrenadante, se seca sobre un crisol de porcelana en un horno a 140 °C por 3 horas según la norma D2867 – 17 “Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon”. Posteriormente, se coloca en un desecador para alcanzar la temperatura ambiente.

2.6.1.3 Preparación de las dispersiones de carbón activado

Para los posteriores ensayos de adsorción se requiere utilizar el método de adición de dosis de carbón activado por medio de dispersiones o slurrys de carbón activado. Para esto se prepara una dispersión de cada carbón con base en el procedimiento establecido en la norma D-5919-96 (ASTM, 2017). Para esto se pesó 1,0000 gramo de cada material en beakers, se agrega a cada beaker 50 mL de agua ultrapura, se agitan con agitador de vidrio y se trasvasan cuantitativamente a un balón aforado de 500,00 mL, para alcanzar una concentración de 2,00 g/L. El balón se debe llenar a la mitad de la capacidad y colocarse en un baño ultrasónico por 10 minutos para favorecer la dispersión del carbón. Posteriormente, se llena cerca de la marca aforo con agua ultrapura y se deja sedimentar el carbón por 20 minutos, con el fin de poder visualizar el menisco. Una vez pasado el tiempo, se afora, se agita y se trasvasa a un contenedor de vidrio para su almacenaje. Para el contenedor de vidrio se sugiere un envase de vidrio transparente con tapa rosca que permita su cierre hermético para evitar derrames o evaporación de la dispersión. La razón de ser vidrio es debido a que el carbón no se adhiere a las paredes de este como si lo hace con otros recipientes de plástico.

2.6.1.4 Verificación de la dosificación de carbón activado por medio de las dispersiones o slurrys

La dosificación de las dispersiones se plantea para pipetear dosis conocidas de carbón activado a los recipientes de agua conteniendo el contaminante objetivo y con ello reducir el error generado en el pesaje de cantidades pequeñas de carbón activado. Además, para disminuir el error generado por el aumento de masa

producto de la humedad del ambiente. Para esto se recomienda realizar una verificación de la dosificación para cada carbón activado a estudiar por triplicado. Esta consiste en pipetear un volumen conocido de 5,000 mL de la dispersión madre de carbón activado (2.00 g/L de carbono) con micropipeta en crisoles de porcelana, y posteriormente, llevarlos a sequedad por 1 hora a 130°C. Finalmente, cuantificar la masa de carbón pipeteada por diferencia de masa.

Para verificar la incertidumbre del procedimiento se recomienda calcular el porcentaje de error y el coeficiente de variación del volumen pipeteado utilizando el valor de 2.00 g/L como teórico. Una vez verificada la eficiencia del procedimiento, las dosificaciones de las dispersiones de carbón se realizaron por medio de pipeteo en los experimentos de adsorción en batch.

2.6.1.5 Preparación de la disolución del contaminante

La disolución del contaminante se puede preparar a partir de productos puros o comerciales. Debido a que la mayoría de los pesticidas se encuentran en bajas concentraciones se recomienda preparar una disolución madre y realizar diluciones a partir de esta para disminuir el error durante su pesado. Las disoluciones se deben almacenar en frascos vidrio color ámbar en refrigerador a 4°C.

2.6.1.6 Matriz de agua utilizada

Es de vital importancia realizar los estudios de adsorción con el agua de la fuente contaminada. O en su defecto, con agua de alguna fuente con características físico químicas similares y enriquecerla con el contaminante. La concentración del contaminante debe ser lo suficientemente alta para garantizar que dosis entre 1 – 20 mg/L de carbón en polvo puedan alcanzar entre 10 % y 90 % de remoción del contaminante. Por lo cual se suele recurrir a pruebas de adsorción preliminar.

2.6.2 Pruebas de adsorción preliminar

La estimación de la dosis apropiada para un ensayo de adsorción es un factor crítico en la obtención de los resultados, debido a que para los ensayos de adsorción la dosis debe ser suficiente para garantizar entre un 10 % y 90 % de remoción (ASTM, 2017). Se recomienda verificar en la literatura en caso de haber resultados previos que puedan servir de insumo técnico.

Un estudio preliminar básico que se recomienda es preparar dosis de 2.5 mg/L y 10 mg/L de carbón y colocarlos en contacto con el agua que contiene el contaminante objetivo hasta que se alcance el equilibrio y medir el porcentaje de remoción. De forma general se propone el siguiente procedimiento. Preparar 10 L de agua de pozo con el contaminante. Posteriormente, se miden con probeta 2 L de la disolución y se vierten sobre 5 jarras de un equipo Jar Tester. Seguidamente, se pipetea un volumen de 2,500 mL (en dos jarras) y un volumen de 10,0 mL (en dos jarras) de la dispersión de carbón de 2,00 g/L (continuamente agitada con un agitador magnético). Una vez que las jarras contengan el carbón activado se enciende el Jar Tester a 100 rpm y se deja agitando hasta alcanzar el equilibrio – en caso de que se conozca el tiempo de equilibrio – o en su defecto definir un tiempo utilizado en la literatura para comparar. Cada par de jarras será el duplicado de cada dosis. La jarra sin carbón se define como el blanco del ensayo y es con base esta que se calculan los porcentajes de remoción. En este punto lo importante es tener un punto de referencia de si las dosis utilizadas son adecuadas para la concentración de contaminante utilizada, para posteriormente conducir un estudio cinético. El ensayo en sí mismo no pretende ser un método de comparación de capacidades debido a que se desconocen todos los aspectos cinéticos y de equilibrio del par adsorbato-adsorbente.

Las muestras deben ser filtradas inmediatamente después de transcurrido el tiempo deseado a través de filtros de 0,45 μm de nitrato de celulosa. Una vez

determinado la concentración de bromacil residual se procede a calcular el porcentaje de remoción y la capacidad de adsorción en equilibrio, con base en las Ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

$$\% \text{ Remoción: } \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\text{Capacidad de adsorción (} q_e \text{): } \frac{(C_0 - C_e)}{D_0} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde C_0 es la concentración inicial en mg/L, C_e es la concentración en equilibrio en mg/L, q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio mg/g, D_0 es la dosis de carbón activado en mg/L.

2.6.3 *Cinética de remoción de bromacil*

Los ensayos de cinética revisten relevancia porque permiten determinar el momento en que se alcanza el equilibrio, de tal manera, que se puede establecer el tiempo de contacto a ser utilizado en ensayos posteriores de isoterma para determinar la capacidad de adsorción del carbón. De forma general, para estudiar la cinética de adsorción, se pone en contacto un volumen de agua conteniendo el contaminante de interés con una masa de adsorbente y posteriormente, se mide en determinados instantes de tiempo el cambio en la concentración residual (Worch, 2012) hasta obtener una concentración residual constante. Se recomienda evaluar periodos de tiempo entre 0 y 24 horas.

Se recomienda seguir un procedimiento general de cinética como el siguiente. Preparar 16 L de agua de pozo con la concentración deseada del contaminante. Posteriormente, se miden con probeta 2 L de la disolución y se vierten sobre jarras de 2 L del equipo Jar Tester. Seguidamente, se toman con la micropipeta 10,0 mL de la dispersión del carbón activado en polvo de 2,00 g/L (continuamente agitada por un agitador magnético) y se pipetea sobre cada jarra. Una vez que todas las

jarras contengan el carbón activado se enciende el equipo de Jar Tester y se ajusta a 100 rpm. Se sugieren los tiempos de contacto a los 10 y 30 minutos, y a las 1, 2, 4, 6 y 24 horas; utilizar una jarra por separado para cada muestra. Posteriormente, inmediatamente después de transcurrido el tiempo deseado se filtran a través de filtros de 0.45 de nitrato de celulosa. Adicionalmente, se recomienda ajustar los modelos cinéticos de pseudo primer y pseudo segundo orden linealizados, ecuaciones 3 y 4, respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio en mg/g, q_t es la capacidad de adsorción en determinado tiempo (t) en mg/g, t es el tiempo en min, K_1 y K_2 son las constantes cinéticas de pseudo primer orden (1/min) y pseudo segundo orden (g min/ mg), respectivamente.

En cuanto al procedimiento requerido para el ajuste e interpretación de los datos se debe realizar como se describe a continuación. En cuanto a la ecuación 3, se conocen los parámetros de t y q_t , el q_e (experimental) por su parte debe ser seleccionado con base en el último punto de obtenido y este debe garantizar que se alcanzó el equilibrio. El modelo de pseudo primer orden se encuentra limitado por dicha condición. Seguidamente, se obtiene el $\log(q_e - q_t)$ y se grafica contra el tiempo (t). Se aplica la ley del logaritmo de $10^{\log q_e}$ al intercepto para obtener el q_e teórico y se despeja el K_1 de la pendiente. En cuanto a la ecuación 4, esta no posee limitación en si se alcanzó o no el equilibrio como el modelo anterior. Este se utiliza graficando el t/q_t (tiempo entre capacidad de adsorción en el tiempo t) vs t (tiempo), respectivamente. Posteriormente, se obtiene el q_e aplicando el recíproco del intercepto y el K_2 a partir del despeje de la pendiente. Finalmente, el mejor ajuste

de los modelos se realiza comparando los R^2 obtenidos por ambos modelos y la cercanía del q_e experimental con el q_e teórico, entre más cercano a 1 el R^2 mejor será el ajuste y entre más cercanos sean los q_e mejor será el ajuste.

2.6.4 Equilibrio de adsorción: Isotermas

El conocer los datos de equilibrio de adsorción proporciona una base para evaluar los procesos de adsorción y, en particular, para el diseño de sistemas de tratamiento. Los datos de equilibrio usualmente son obtenidos a partir de ensayos de isoterma, los cuales describen a temperatura constante, la dependencia de la cantidad adsorbida con la concentración residual, y los datos medidos se describen posteriormente mediante una ecuación de isoterma apropiada (Worch, 2012). Los modelos de isoterma más utilizados son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich (Ecuación 5), sin embargo, para la adsorción en carbón activado, el modelo de Freundlich proporciona los mejores resultados (Crittenden et al., 2012).

$$q_e = K_F C_e^n \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio en mg/g, C_e es la concentración residual en equilibrio en mg/L, K_F es la constante de intensidad de adsorción de Freundlich en $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^n$, y n es la constante de afinidad de Freundlich.

Adicionalmente, la Ecuación 5 suele utilizarse para comparar diferentes materiales de basándose en la magnitud de la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e). Para dicha comparación se calcula el valor del q_e utilizando las constantes K_F y n encontradas en la isoterma y sustituyendo el valor de C_e por la concentración del valor del límite máximo permisible (0.01 mg/L, para el presente caso). De forma general, entre mayor sea el valor de q_e , mejor potencial tendrá dicho material para cumplir para ser utilizado en un sistema de tratamiento.

El montaje de una isoterma requiere de mínimo 6 puntos de equilibrio para disminuir el error en el cálculo. De forma general se sugiere el siguiente procedimiento. Primero, preparar 26 L de agua de pozo enriquecida con la concentración deseada del contaminante (suficiente para 6 dosis de carbón diferentes, sus duplicados y un blanco). Posteriormente, se miden con probeta 2 L de la disolución y se vierten sobre jarras 2 L del equipo Jar Tester. Se agregaron, por medio de micropipeta, diferentes dosis de cada carbón, según lo encontrado en el estudio preliminar. Una vez que todas las jarras contienen el carbón activado se enciende el Jar Tester a 100 rpm y se dejó en contacto hasta alcanzar el equilibrio. Las muestras se filtran inmediatamente después de transcurrido el tiempo a través de filtros de 0.45 μm de nitrato de celulosa. Finalmente, se determina la concentración residual del contaminante y se calcula su capacidad de adsorción, con base en la Ecuación 2, y se ajustan los datos con la ecuación de Freundlich (Ecuación 5).

2.6.5 Análisis del agua cruda y al agua tratada

Al agua cruda se le requieren determinar los parámetros característicos de materia orgánica natural: Carbono orgánico disuelto (COD), carbono orgánico total (COT) y absorbancia UV 254nm. Además, se deben medir tanto al agua cruda como al agua tratada el pH, temperatura, turbiedad y el color aparente. Entre otros parámetros de interés como interferentes.

3 PROTOCOLO PRUEBAS BATCH

3.1 Alcance

El presente protocolo presenta la metodología de modelación como la alternativa más viable para estimar teóricamente de la dosis óptima de un adsorbente. Además, con dichos resultados permite plantear un ensayo de dosis óptima de forma eficiente, debido a que se ahorran tiempo y recursos. El procedimiento estipulado requiere de la previa determinación de los parámetros de equilibrio y caracterización del carbón a emplear.

3.2 Objetivo general

Determinar el tiempo de contacto óptimo y la dosis óptima de carbón activado en polvo requerido para tratar por debajo el límite máximo permisible un determinado contaminante.

3.3 Uso recomendado

Se recomienda el uso de este protocolo para determinar la dosis y tiempo de contacto óptimos que requiere un determinado plaguicida para ser removido y cumplir con la norma. Además, se recomienda su uso como insumo para el planteamiento de ensayos de verificación o como criterio de diseño.

3.4 Interferencias

Entre los interferentes se encuentran el pH y la presencia compuestos orgánicos que no sean el compuesto contaminante de interés, tales como materia orgánica o hidrocarburos. Adicionalmente, algunos cationes podrían tener un efecto en la capacidad de adsorción o la presencia de cloro en el agua cruda.

3.5 Equipos y materiales

3.5.1 Equipos

Tabla 1. Lista de equipos a utilizar.

Equipo	Marca/Modelo	Cantidad
Computadora	-	1
Excel con macros	-	-
Apéndices 11 y 12	-	-

3.6 Procedimientos

3.6.1 Estimación de la dosis óptima

3.6.1.1 Estimación directa a partir de la isoterma

Para la estimación de la dosis óptima (D_o , en mg/L) se utilizó la Ecuación 1, de la cual se conocen los valores de K_F y n a partir de la isoterma de Freundlich, la concentración inicial (C_o) y la concentración en equilibrio deseada (C_e) en este caso el límite máximo permisible (LMP) 0,1 $\mu\text{g/L}$.

$$D_o = \frac{(C_o - C_e)}{(K_F C_e^n)} \quad \text{Ecuación 1}$$

3.6.1.2 Estimación por modelación de la cinética de remoción variando la dosis de adsorbente utilizando el modelo HSDM simplificado

Utilizando las ecuaciones de Zhang et al. (2009), los autores Crittenden, Trussell, Hand, Howe, & Tchobanoglous (2012) propusieron aplicar el modelo HSDM simplificado para predecir curvas cinéticas completas en reactores por lotes, simplemente variando las dosis de adsorbente. Esta aplicación es altamente útil, sin embargo, la simplificación propuesta por Zhang et al. (2009) tiene limitaciones en cuanto a la cantidad de dosis que se pueden aplicar, esto debido a que la dosis depende de la concentración en equilibrio (C_e) que se desee alcanzar. Y esta a su

vez posee valores específicos de A_0 , A_1 , A_2 y A_3 predefinidos para ciertos valores de C_e/C_0 (por ejemplo, $C_e/C_0=0.001$, 0.005 , 0.01 , 0.05 , 0.1 , 0.2 , ..., 0.9).

$$\bar{t} = \frac{t D_s}{R^2} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\bar{C} = A_0 + A_1 \ln(\bar{t}) + A_2 \ln(\bar{t})^2 + A_3 \ln(\bar{t})^3 \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\bar{C} = \frac{C(\bar{t}) - C_e}{C_0 - C_e} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde t es el tiempo de contacto en s (600 s – 86400 s, 10 min – 24 h), D_s es el parámetro de difusión superficial en m^2/s y R es el radio de partícula en m ($R=2.2 \times 10^{-5}$ m, diámetro de partícula de $44 \mu m$), \bar{t} es el tiempo de contacto adimensional, \bar{C} es la concentración residual adimensional, A_0 , A_1 , A_2 y A_3 son las constantes propias del modelo HSDM simplificado dadas por Zhang et al. (2009), $C(\bar{t})$, C_0 y C_e son la concentración residual, concentración inicial y concentración en equilibrio, respectivamente, en $\mu g/L$.

$$OF = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{C}_{\text{model prediction},i} - \bar{C}_{\text{empirical estimation},i}}{\bar{C}_{\text{model prediction},i}} \right)^2}{n - 1}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde $\bar{C}_{\text{model prediction}}$ y $\bar{C}_{\text{empirical estimation}}$ representan las concentraciones adimensionales del modelo y experimentales, respectivamente. Y n es el número de datos del ajuste.

Se recomienda utilizar las ecuaciones propuestas por Zhang et al. (2009), basándose en el procedimiento descrito por Crittenden et al. (2012) para predecir curvas cinéticas a diferentes dosis, y con ello estimar la dosis óptima de PAC. El cálculo consiste en determinar las dosis de carbón requeridas (Ecuación 1) para alcanzar las C_e/C_0 mencionadas en el párrafo anterior, posteriormente se calcula el tiempo adimensional para diferentes tiempos de contacto (Ecuación 2) (por ejemplo,

5 min, 10 min, 30 min, 45 min, 1 hora, etc), y a partir del tiempo adimensional se determina la concentración adimensional (Ecuación 3). A partir de la concentración del modelo se despeja la concentración residual (Ecuación 4). Esta se grafica contra tiempo para las dosis que producen concentraciones residuales cercanas al LMP en el rango de 0 a 4 horas.

3.6.1.3 Ensayo de dosis óptima

En el caso de plaguicidas los límites máximos permisibles suelen ser del orden de $\mu\text{g/L}$, ng/L o inclusive no detectables para lo cual las ecuaciones de Zhang et al (2009) incluyen valores de equilibrio tan bajos de C_e/C_0 como 0.001. Por lo tanto, el modelo permite generar curvas cinéticas que permiten predecir el comportamiento de diferentes dosis de carbón en diferentes tiempos de contacto. Esto es suma importancia debido a que de esta forma se disminuyen los costos relacionados con la cantidad de análisis requeridos para alcanzar el resultado buscado y el tiempo invertido realizando un diseño de experimento.

Para este procedimiento se recomienda realizar la modelación de valores de C_e/C_0 de 0.001, 0.005 y 0.01 a tiempos entre 0 y 60 minutos. Se considera que un tiempo de 60 minutos es suficiente para definir una dosis óptima debido a que tiempos de contacto en reactores aumentan excesivamente el costo de capital inicial para una planta de tratamiento (incluyendo terreno, obra gris, mantenimiento y operación). Se sugieren modelar tiempos de contacto cada 10 minutos hasta los 60 minutos. Una vez modeladas las dosis se analizan los datos brindados y se escogen la o las dosis deseadas a probar. Finalmente, se monta un ensayo de cinética para cada dosis escogida y se evalúan los resultados. El procedimiento de cinética se puede ver en el protocolo 2, sección 2.6.3.

4 PROTOCOLO PRUEBAS EN COLUMNA

4.1 Alcance

El presente protocolo presenta la metodología de escalamiento rápida de columnas pequeñas (RSSCT, por sus siglas en inglés) como la alternativa más viable para obtener el rendimiento de un determinado adsorbente en menos de un mes y con el menor costo posible. El procedimiento estipulado requiere de la previa determinación de los parámetros de equilibrio y caracterización del carbón a emplear.

4.2 Objetivo general

Determinar la capacidad de adsorción y la curva de ruptura del carbón activado por medio de un ensayo de RSSCT.

4.3 Uso recomendado

Se recomienda el uso de este protocolo para determinar la capacidad de adsorción de determinado plaguicida y la cantidad aproximada de volúmenes de lecho que podría tratar cumpliendo con la norma. Además, se recomienda su uso como insumo para el planteamiento de ensayos piloto de verificación o como criterio de diseño.

4.4 Interferencias

Entre los interferentes se encuentran el pH y la presencia compuestos orgánicos que no sean el compuesto contaminante de interés, tales como materia orgánica o hidrocarburos. Adicionalmente, algunos cationes podrían tener un efecto en la capacidad de adsorción o la presencia de cloro en el agua cruda.

4.5 Equipos y materiales

4.5.1 Equipos

Tabla 1. Lista de equipos requeridos.

Equipo	Marca/Modelo	Cantidad
Balanza analítica	AND/GR-200	1
Columna cromatográfica 150x3 mm	Phenomenex/Synergi 4u	1
Columna cromatográfica 150x4.6 mm	Agilent/Asahipack ODP-05	1
Bomba cromatográfica	Dionex/Ultimate 3000SD	1
Llave inglesa	-	1
Llaves N°13, 14, 15, 9/16, 5/8	-	1 c/u
Horno	ThermoFisher/ PR305225M	1
Molino	IKA/MF10	1
Mortero y pistilo	-	1
Tamiz ASTM N° 140	-	1
Tamiz ASTM N° 170	-	1
Tamiz ASTM N° 200	-	1
Tamiz ASTM N° 230	-	1
Desecador	-	1
Beakers de 100 mL	-	3
Beakers de 400 mL	-	3
Probeta de 100 mL	-	1
Recipientes ámbar 1 L	-	2
Viales 25 mL	-	3
Agitador de vidrio	-	1
Goteros	-	4
Piseta	-	-

4.5.2 Materiales

Tabla 2. Lista de materiales a utilizar.

Material / Reactivo	Marca y Número CAS
Agua ultrapura	-
Agua de pozo	-
Carbón activado granular (GAC)	

4.6 Procedimientos

4.6.1 *Ensayo de curva de ruptura a escala de laboratorio*

El diseño adecuado de columnas de adsorción a gran escala generalmente incluye estudios a escala piloto costosos que requieren mucho tiempo de monitoreo. En contraste, existe un método que permite estimar el comportamiento de la saturación del material adsorbente, el cual puede realizarse en un tiempo mucho más corto (días frente a meses) y requiere un volumen de agua mucho menor (Worch, 2012). Este método es el ensayo de columna rápido de pequeña escala (RSSCT, por sus siglas en inglés), el cual utiliza las ecuaciones del modelo de difusión de poro y superficial de flujo disperso (DF-PSDM, por sus siglas en inglés) para realizar un escalamiento (ASTM, 2014).

En este caso, el lecho adsorbente de gran escala (LC, por sus siglas en inglés) y el lecho de pequeña escala (SC, por sus siglas en inglés) mantienen una similitud perfecta entre ambos (Crittenden et al., 2012). Esta similitud perfecta refiere a que existe una relación inversamente proporcional entre ambas escalas de lechos adsorbentes. Además, este método puede ser abordado por medio de dos suposiciones importantes, las cuales son difusividad constante (CD, por sus siglas en inglés) o difusividad proporcional (PD, por sus siglas en inglés) (Worch, 2012). El método CD asume que los parámetros de difusión intra-partícula no cambian al cambiar el tamaño de partícula (Crittenden et al., 2012). En el caso del método PD se asume que la difusión intra-partícula influye mayoritariamente en el avance de la curva de ruptura y además que el valor de la constante de difusión intra-partícula es proporcional al tamaño de partícula (Crittenden et al., 1991).

De acuerdo con Worch (2012), no es posible decidir desde el principio si el enfoque de CD o PD funciona mejor en un sistema de adsorbato / adsorbente considerado. No obstante, existen estudios de su aplicación para otros pesticidas, tales como la atrazina (Knappe, Snoeyink, Roche, Prados, & Bourbigot, 1997). En dicho estudio

se encontró que el método CD permite resultados reproducibles cuando la duración del ensayo de la ruptura se encuentra por debajo de los 7 meses. Por lo tanto, se pretende abordar el método CD esperando una correspondencia entre éste y los datos de una eventual columna piloto, similar a lo evidenciado por Knappe et al. (1997).

4.6.2 Montaje del ensayo RSSCT

4.6.2.1 Selección de parámetros operativos - diámetro de partícula SC

La Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) estableció un estándar para la realización del método RSSCT para carbón activado denominado D6586-03 “Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests”. Para la realización de este ensayo este estándar establece que la forma apropiada de realizar el ensayo de RSSCT es basándose en el método de CD. Adicionalmente, para la realización de este ensayo se requiere que un GAC virgen (independientemente de su granulometría) sea mortarizado y tamizado hasta alcanzar una granulometría de 60x80. No obstante, existe una correlación entre el tiempo de ruptura de la columna de pequeña escala. Esta establece que entre menor sea el tamaño de partícula de pequeña escala, se obtendrá un menor tiempo para la ruptura de la columna. Es importante aclarar que la decisión de escoger una determinada granulometría se encuentra basada en la capacidad de adsorción del adsorbente y en los recursos disponibles para realizar dicho ensayo (e.g. tiempo, costos, etc.). Para el presente caso se recomienda realizar estimaciones con el software ETDOT® AdDesignS a partir de los datos de equilibrio obtenidos de la isoterma y de la caracterización del carbón. El tamaño de partícula de la columna LC será el tamaño promedio original del carbón. El tamaño de partícula de la columna SC puede ser escogido a partir de modelaciones realizadas con el software, sin embargo, la fracción 140x170 es un tamaño que permite resultados

rápidos y permite una pérdida de carga manejable. Una vez definidos el d_{SC} y el d_{LC} , la fracción de carbón SC recomendada (140x170) y un EBCT SC de al menos 0.8 min, se utilizan las ecuaciones 2 - 4 para definir el EBCT_{LC}, la velocidad de filtración, caudal, altura de lecho y volumen de lecho.

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left(\frac{d_{SC}}{d_{LC}}\right)^2 = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\frac{v_{SC}}{v_{LC}} = \frac{d_{SC}}{d_{LC}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$h = EBCT \cdot v \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$Q = v \cdot A \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde EBCT_{SC} y EBCT_{LC} son el tiempo de contacto de lecho vacío en minutos en SC y LC, respectivamente; d_{SC} y d_{LC} son el diámetro de partícula en mm de SC y LC, respectivamente; v_{SC} y v_{LC} son la velocidad superficial en cm/min en SC y LC, respectivamente; h es la altura de lecho en cm. Q es el caudal en mL/min; A es el área en cm².

4.6.2.2 Estimación de la duración del ensayo y volumen de agua

La estimación de la duración del ensayo se puede realizar por medio del software ETDOT® AdDesignS. Este software cuenta con la posibilidad de utilizar el modelo PF-PSDM para simular el desarrollo de la curva de ruptura de las condiciones operativas, de equilibrio y cinéticas que se introduzcan. Adicionalmente, cuenta con la posibilidad de simular la atenuación de la capacidad de adsorción producto de la interferencia de materia orgánica, al cual se le denomina "Fouling of GAC" en esta se utilizan las Ecuaciones 5 y 6 para este fin. Los parámetros de la Ecuación 5 se determinan a partir de isothermas realizadas con adsorbentes utilizados por un determinado tiempo (semanas, meses) para remover los compuestos interferentes

(pre-loading). En el caso de la Ecuación 6, esta es un factor de corrección para la Ecuación 5, en este caso se presenta de forma específica para pesticidas (Crittenden et al., 2012).

$$\frac{K_F(t)}{K_F} = 0.01 [A_1 - A_2t + A_3e^{-A_4t}] \quad (\text{Ecuación 5})$$

$$\frac{K_F(t)}{K_F} = 0.05 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde $K_F(t)$ es el valor de la constante de Freundlich en el tiempo en $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^n$ y K_F es el valor inicial de la constante de Freundlich. A_1 , A_2 , A_3 y A_4 son constantes empíricas características del tipo de agua utilizada y la concentración de interferentes (materia orgánica).

En el software se introducen los parámetros de la columna RSSCT SC para estimar la duración del ensayo y posteriormente se multiplica el tiempo total por el caudal para obtener el volumen total de agua de entrada al sistema.

4.6.2.3 Preparación del carbón activado

La preparación del carbón activado se realiza con base en la norma D6586-03 "Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. La preparación del carbón activado consiste en moler 50.00 g del carbón activado granular por medio de un molino o directamente con mortero y pistilo. Seguidamente, se hace un lavado por medio de las mallas N°140 y N°170 para separar la fracción 140x170. Este lavado se realiza agregando poco a poco el carbón morterizado al set de tamices escogidos e ir lavando con agua destilada el carbón a través del tamiz para conseguir la separación de las diferentes fracciones.

Una vez separadas la fracción se coloca un beaker de 400 mL y se enjuaga con agua destilada con porciones de 150 mL hasta que el sobrenadante se encuentre

completamente claro. Posteriormente se trasvasa a un vial de 25 mL para su almacenaje. Lo anterior con el fin de evitar partículas de carbón de menor tamaño que puedan colmatar la columna por sobrepresión. En la Figura 1 se muestra un ejemplo de cómo debe lucir el resultado del lavado.

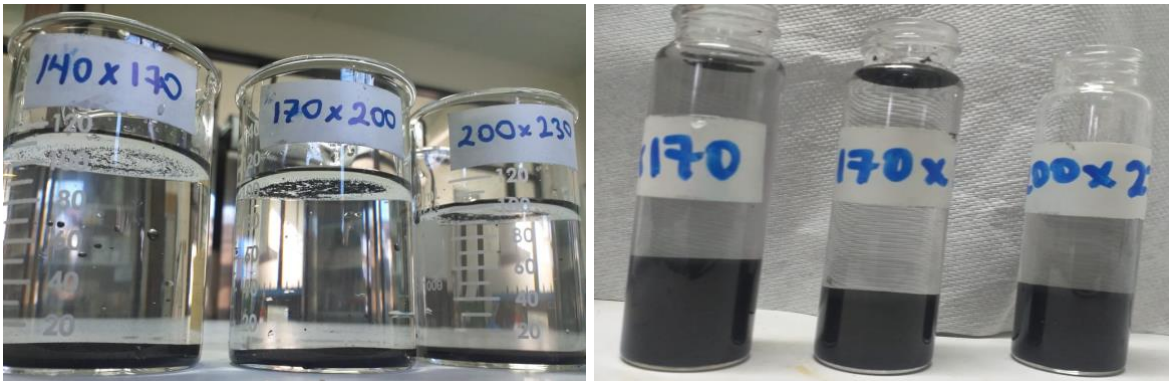


Figura 1. Lavado del carbón activado granular molido.

4.6.2.4 Montaje de la columna

Primeramente, el montaje consiste en el desarmado de las columnas cromatográficas y su vaciado. Para vaciar las columnas se utilizan llaves inglesas y llaves metálicas para desmontar una de las tapas. Posteriormente, se conecta a la bomba cromatográfica y se aplica un flujo de 3 mL/min para fluidizar su contenido. Una vez vacías, se llenan como se detalla en la Tabla 7. Adicionalmente, en la Figuras 2 y 3 se muestra el diagrama del montaje del ensayo RSSCT SC. Es importante aclarar que la altura del lecho de carbón se define a partir de los resultados de las Ecuaciones 1 a la 4.

Tabla 7. Descripción del llenado de las columnas del ensayo RSSCT SC.

Columna	Descripción
Pre-columna	Se agrega fibra de vidrio cortada en pequeños trozos (2-4 mm) al interior de la columna de 150x4.6mm con la ayuda de alambres metálicos. La adición se realiza en húmedo para evitar la entrada de burbujas de aire que pudiesen causar mala distribución. Además, el

proceso se hace sin compactar de más, para evitar sobre presiones en la columna.

Columna de carbón Se agrega una delgada capa de fibra de vidrio, 1.5 cm, a una columna de 150x3mm similar a la pre-columna, posteriormente 1.5 cm de esferas de vidrio de 0.3 mm de diámetro, posteriormente una capa de 1 cm de fibra de vidrio. Seguidamente, la adición del carbón, la cual se realiza con sumo cuidado debido a que la columna permite un efecto de capilar y aunado a la tensión superficial del agua, el carbón suele flotar. Por lo tanto, se debe realizar la adición del slurry de carbón de gota en gota y posteriormente, se golpeaba con un alambre la superficie del agua de la columna para inducir su sedimentación. Una vez alcanzada la altura deseada de carbón se completa la altura total del mismo modo que la parte inferior (ver Figura 2).

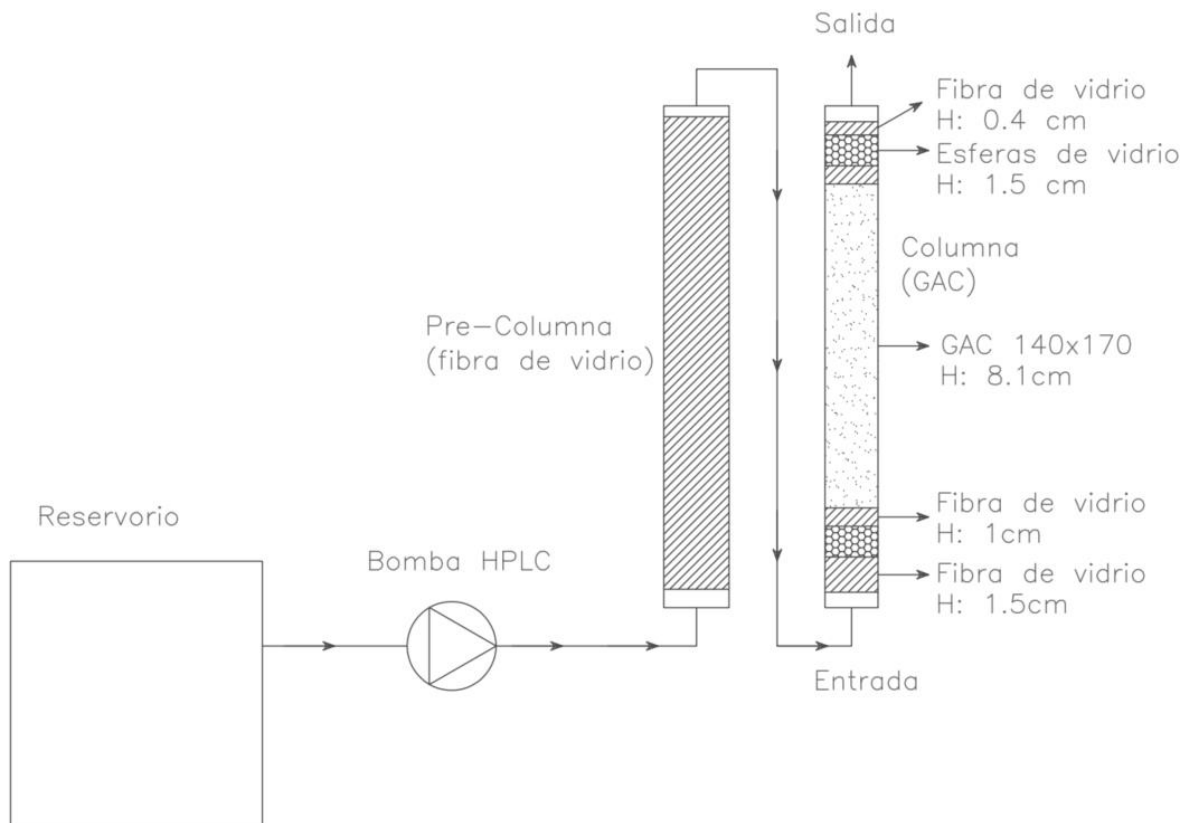


Figura 2. Esquema de columna RSSCT SC.

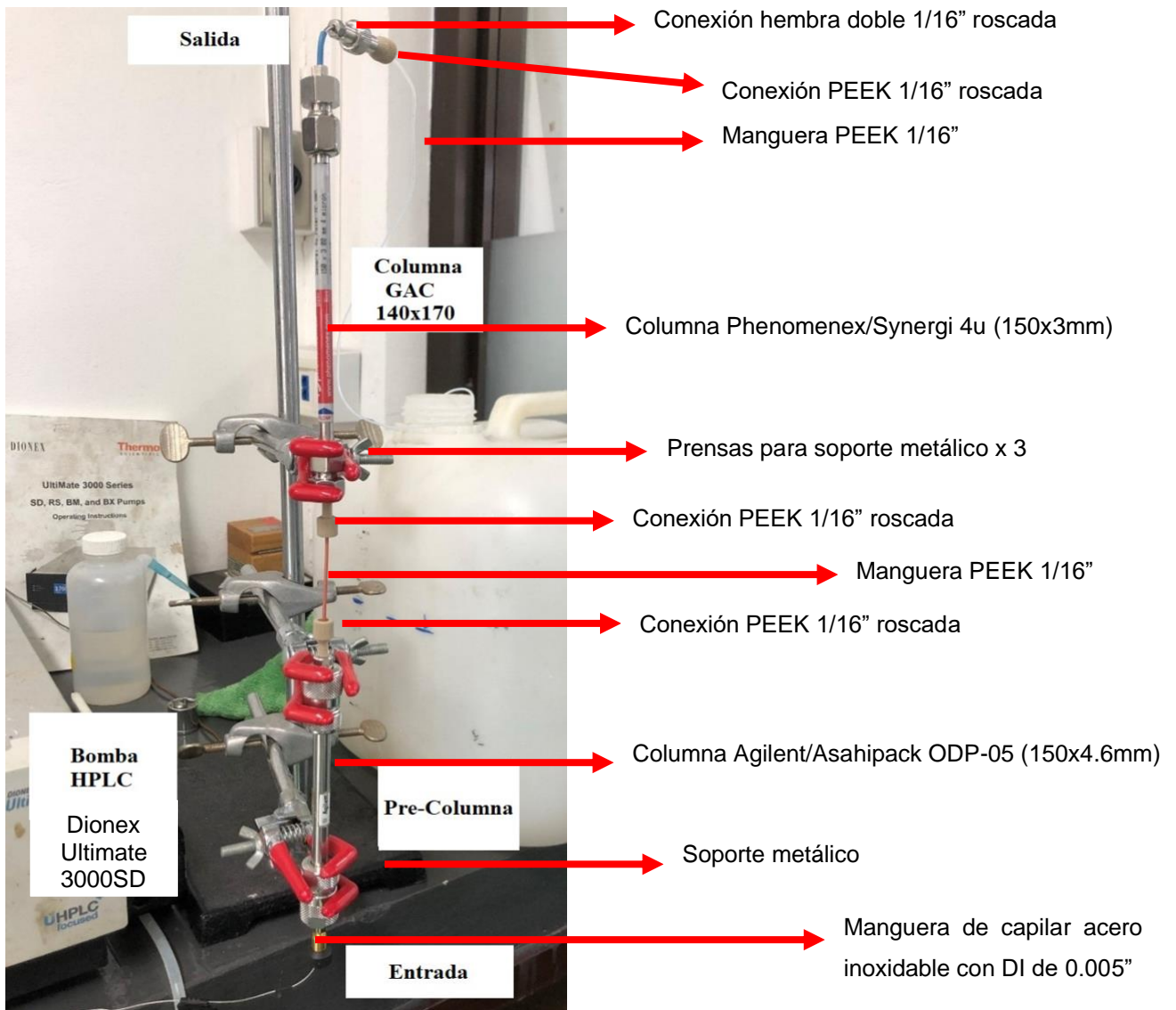


Figura 3. Detalles específicos del equipo utilizado.

4.6.2.5 Preparación del agua de entrada

El agua influente debe pertenecer a la fuente de interés y contar con la concentración de contaminante deseada. Este debe ser sometida a un baño ultrasónico por 30 minutos para desairar el agua y evitar que esta cavite dentro de la columna.

4.6.2.6 Monitoreo del ensayo RSSCT

4.6.2.6.1 Muestreo

Se debe tomar una muestra a la salida de la columna diariamente. Adicionalmente, se le debe medir pH, turbidez y color a la entrada y salida.

4.6.2.6.2 Control operativo

Se debe verificar el flujo de operación por medio del volumen a la salida de la columna durante un tiempo determinado para garantizar su estabilidad en el tiempo.

4.6.2.7 Escalamiento

4.6.2.7.1 Determinación de la capacidad de adsorción de la columna

La capacidad de adsorción se determina por medio de la Ecuación 7, según como lo estipula Worch (2012). En la cual la capacidad de adsorción del material se extrae de la curva de ruptura cuando se alcanza el tiempo en el cual la saturación alcanza un 50 %.

$$C_0 Q t_b^{id} = q_0 m_A + C_0 \varepsilon_B V_R \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde C_0 es la concentración de bromacil en el influente en mg/L; Q es el caudal en L/h; t_b^{id} es el tiempo de ruptura al 50 % de concentración en h; q_0 es la capacidad de adsorción en mg/g; m_A es la masa de adsorbente en g; ε_B es la porosidad del lecho filtrante y V_R es el volumen del lecho filtrante en L.

4.6.2.7.2 Comparación con el modelo PF-PSDM

Los datos experimentales de la columna se comparan contra los datos brindados por el software ETDOT® AdDesingS con el modelo PF-PSDM aplicando “Fouling of GAC”. Se realiza un ajuste a la curva de ruptura del modelo con los datos experimentales. Este ajuste consiste en variar los parámetros cinéticos teóricos o provenientes de correlaciones debido a que el modelo es muy sensible a estos

parámetros a pequeña escala. Es importante aclarar que la capacidad del carbón no es un factor que se cambie, por lo que la curva de ruptura no va a cambiar en la cantidad de BVs con los que se satura, pero si lo hará en su forma de S debido a que son los parámetros cinéticos los que dan dicha forma. Usualmente, a pequeña escala el factor más determinante es el factor de difusión superficial o k_L , obtenido de la correlación de Gnielinski. Por lo tanto, el ajuste consiste en cambiar dicho parámetro hasta poder evidenciar el menor error entre los datos experimentales y los brindados por el modelo. Se sugiere probar porcentajes entre +200 % y -200 % los valores brindados por la correlación de Gnielinski, variando cada 50 %.

5 REFERENCIAS

- ASTM. (2006). *Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*. ASTM International (Vol. D 4607 – 9). <https://doi.org/10.1520/D4607-14.2>
- ASTM. (2012). C 128-12 Standard Test Method for Density , Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate. <https://doi.org/10.1520/C0128-12.1>
- ASTM. (2014). *Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests* (Vol. D6586-03). <https://doi.org/10.1520/D6586-03R14.2>
- ASTM. (2016). *Standard Test Method Guide for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon*. ASTM International (Vol. D2862 – 16). <https://doi.org/10.1520/D2862-16>
- ASTM. (2017). *Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by a Micro-Isotherm Technique for Adsorbates at ppb Concentrations*. ASTM Standards. <https://doi.org/10.1520/D5919-96R17.2>
- Crittenden, J. C., Reddy, P. S., Arora, H., Trynoski, J., Hand, D. W., Perram, D. L.,

-
- & Summers, R. S. (1991). Predicting GAC Performance With Rapid Small-Scale Column Tests. *American Water Works Association*, 83(1), 77–87. <https://doi.org/https://www.jstor.org/stable/41293124>
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *MWH 's Water Treatment: Principles and Design* (Third Edit). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Knappe, D. R. U., Snoeyink, V. L., Roche, P., Prados, M. J., & Bourbigot, M. (1997). The effect of preloading on rapid small-scale column test predictions of atrazine removal by GAC adsorbers. *Water Research*, 31(11), 2899–2909.
- Summers, R. S., Knappe, D. R., & Snoeyink, V. L. (2011). Adsorption of Organic Compounds by Activated Carbon. In J. K. Edzwald (Ed.), *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water* (Sixth Edit, pp. 14.1-14.105). McGraw-Hill.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Dresden: Walter de Gruyter.
- Zhang, Q., Crittenden, J. C., Hristovski, K. D., Hand, D. W., & Westerhoff, P. (2009). User - oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model for different activated carbon dosages. *Water Research*, 43(7), 1859–1866. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.028>