



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

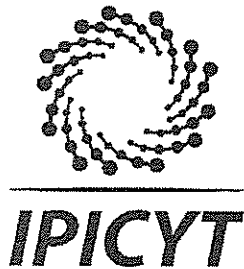
**Desulfuración y desnitrificación de un diésel
modelo mediante carbón activado modificado con
(oxi)hidróxidos de Fe y Mn**

Tesis que presenta
Andrea Alejandra Acosta Herrera

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias Ambientales

Director de tesis:
Dr. José René Rangel Méndez

San Luis Potosí, S. L. P., octubre de 2017



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis *“Desulfuración y desnitrogenación de un diésel modelo mediante carbón activado modificado con (oxi)hidróxidos de Fe y Mn”* presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Andrea Alejandra Acosta Herrera** y aprobada el seis de octubre del dos mil diecisiete por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José René Rangel Méndez
Director de la tesis

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Javier Antonio Arcibar Orozco
Miembro del Comité Tutorial

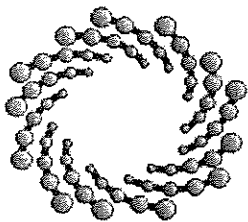


Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., bajo la dirección del Dr. José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo, la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 712423) y apoyo para asistir a un congreso nacional de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

La investigación desarrollada en esta tesis, fue financiada por el proyecto SEP-CONACYT-CB-237118.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 046 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 6 días del mes de octubre del año 2017, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Presidente	IPICYT
Dr. Javier Antonio Arcibar Orozco	Secretario	CIATEC
Dr. José René Rangel Méndez	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó la C.

Andrea Alejandra Acosta Herrera

sobre la Tesis intitulada:

Desulfuración y desnitrificación de un diésel modelo mediante carbón activado modificado con (oxi)hidróxidos de Fe y Mn

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José René Rangel Méndez

El Jurado, después de deliberar, determinó

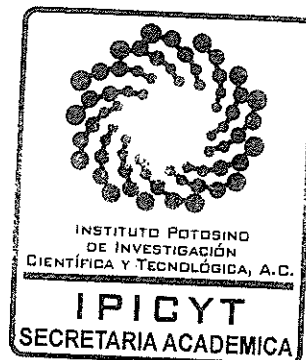
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 6 días del mes de octubre de 2017.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico



Dedicatorias

A mi familia, por su apoyo y comprensión durante todo este tiempo.

A mis padres, Carlos y Aída por su paciencia, fe y confianza, por creer en mí y por apoyarme en las decisiones que he tomado. Gracias por todas sus enseñanzas y por ser un ejemplo a seguir en todos los sentidos, por el amor que me han brindado y por ayudarme a ser mejor persona.

A mi hermana, Leticia, por ser una motivación para seguir adelante y superarme, por ser mi mejor amiga.

A mi nana, Herlinda, por ser una inspiración y la mejor abuela de todas.

A José, por todo su apoyo incondicional, comprensión y cariño siempre.

¡Muchas gracias a todos ustedes!

Agradecimientos

A mis padres, mi hermana, mi abuela y José, por sus palabras de aliento, su apoyo y su amor incondicional.

Agradezco de manera especial, al Dr. René Rangel Méndez, por la oportunidad de poder ser parte de su grupo de investigación, así como por compartirme sus conocimientos y por sus consejos a lo largo del desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Luis Felipe Cházaro y al Dr. Javier Arcibar, por su apoyo, sus observaciones y comentarios, así como sus aportaciones que fueron valiosas para la terminación de este trabajo.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., así como a la División de Ciencias Ambientales, por todas las facilidades brindadas a lo largo del desarrollo de esta tesis.

A mis amigos y compañeros de generación y del instituto, que, con su entusiasmo, carisma y cariño, hicieron de esta etapa una experiencia inolvidable, por sus consejos y apoyo, y por dejarme formar parte de su vida. En especial a Betsa, Moni, Angelito, Bety, Huguin, Augusto, Javier, Panchis, Blanquita, Mau.

A mis compañeros del grupo de adsorción: Víctor, Clau, Ricardo, Alan, Rigo, Lalo e Iván, en especial a Kardia, Mayra, Esme, Joel y Charly, por su apoyo y por compartirme sus experiencias y conocimientos.

Al apoyo de los técnicos, en especial a María del Carmen Rocha, así como a Ana Iris, Beatriz Rivera, Dulce Partida y Guillermo Vidriales.

¡GRACIAS!

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales.....	iii
Acta de Examen.....	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de Tablas	x
Lista de Figuras	xi
Anexos	xiv
Abreviaturas	xv
Resumen	xvi
Abstract.....	xvii
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes	3
2.1 Presencia de azufre y nitrógeno en el ambiente	3
2.1.1 Química del diésel	4
2.1.2 Contaminación por SO ₂ y NO _x en México y el mundo	5
2.1.2.1 Toxicología de óxidos de azufre y nitrógeno	6
2.1.2.1.1 Efectos a la salud.....	6
2.1.2.1.2 Efectos al medio ambiente.....	6
2.1.3 Regulaciones ambientales	7
2.2 Métodos de remoción de azufre y nitrógeno en diésel.....	8
2.2.1 Hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación	8
2.2.2 Otros métodos	9
2.2.2.1 BIODESULFURACIÓN	9
2.2.2.2 Oxidación.....	10
2.2.2.3 Extracción.....	10
2.2.3 Adsorción.....	11
2.3 Fundamentos de adsorción.....	12
2.3.1 Adsorción física	13
2.3.2 Adsorción química	14
2.3.3 Equilibrio de adsorción	14
2.3.3.1 Modelo de Langmuir.....	15
2.3.3.2 Modelo de Freundlich	16

2.3.4 Cinética de adsorción	16
2.3.5 Columnas de adsorción	17
2.4 Materiales adsorbentes.....	18
2.4.1 Carbón activado	18
2.4.1.1 Propiedades físicas	19
2.4.1.2 Propiedades químicas	20
2.4.2 Óxidos metálicos	21
2.4.2.1 Óxidos de hierro	22
2.4.2.2 Óxidos de manganeso.....	26
2.5 Modificación de carbón activado con óxidos metálicos	27
2.5.1 Síntesis Hidrotermal asistida por Microondas	29
3. Justificación	31
4. Hipótesis	32
5. Objetivos	32
5.1 Objetivo general	32
5.2 Objetivos específicos.....	32
6. Metodología	33
6.1 Materiales y reactivos	33
6.2 Modificación de carbón activado con óxidos de hierro y manganeso	33
6.3 Caracterización fisicoquímica de los materiales.....	34
6.3.1 Determinación del área específica y volumen de poro.....	34
6.3.2 Determinación del contenido de hierro y manganeso	34
6.3.3 Determinación del contenido de cenizas.....	35
6.3.4 Determinación del punto de carga cero y distribución de carga.....	35
6.3.5 Determinación de las fases cristalinas	35
6.3.6 Determinación de la morfología de las fases cristalinas	36
6.4 Experimentos de adsorción	36
6.4.1 Isotermas de adsorción	36
6.4.2 Cinéticas de adsorción	37
6.4.3 Columnas de adsorción.....	37
7. Resultados y discusión	38
7.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales.....	38
7.1.1 Determinación del área específica y volumen de poro.....	38
7.1.2 Determinación del contenido de hierro y manganeso	40

7.1.3 Determinación del contenido de cenizas.....	42
7.1.4 Determinación del punto de carga cero y distribución de carga.....	43
7.1.5 Determinación de las fases cristalinas	46
7.1.6 Determinación de la morfología.....	48
7.1.7 Mecanismo de anclaje Fe en el carbón activado y efecto de Mn en la morfología de los (oxi)hidróxidos de Fe	53
7.2 Experimentos de adsorción	57
7.2.1 Isotermas de adsorción	57
7.2.2 Cinéticas de adsorción	63
7.2.3 Columnas de adsorción.....	67
7.2.4 Mecanismos de adsorción de DBT, DMDBT, I y Q en carbón activado.....	71
8. Conclusiones	75
9. Perspectivas	77
10. Bibliografía.....	78
11. Anexos	91

Lista de Tablas

Tabla 1. Características físicas y químicas de los compuestos en estudio	5
Tabla 2. Óxidos de hierro más importantes	23
Tabla 3. Algunos de los Óxidos de Manganeso más importantes	26
Tabla 4. Capacidades de adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados de materiales a base de carbono modificados	27
Tabla 5. Composición de los diferentes diéseles modelo para evaluar la capacidad de adsorción	36
Tabla 6. Área específica y distribución de tamaño de poro	39
Tabla 7. Contenido elemental de los carbones activados	42
Tabla 8. Contenido de cenizas de los materiales sin modificar y modificados	43
Tabla 9. Grupos ácidos presentes en los materiales	46
Tabla 10. Parámetros del modelo de Langmuir para las isothermas de adsorción de los 4 contaminantes	63
Tabla 11. Capacidades de adsorción y selectividades para cada compuesto	71
Anexo	
Tabla 12. Parámetros del modelo de Freundlich para las isothermas de adsorción de los 4 contaminantes	93

Lista de Figuras

Figura 1. Emisiones provenientes de la combustión del diésel	5
Figura 2. Representación de la problemática debido a la presencia de azufre y nitrógeno en la atmósfera	7
Figura 3. Representación del proceso de adsorción y sus componentes	12
Figura 4. Potencial de Lennard-Jones para un adsorbato cerca de la superficie del adsorbente	13
Figura 5. Etapas de la cinética de adsorción	17
Figura 6. Tipos de estructura del carbón activado (a) grafitizado y (b) no grafitizado	20
Figura 7. Estructura del carbón activado y sus diferentes grupos funcionales	21
Figura 8. Distancias Fe-Fe en diferentes enlaces del (oxi)hidróxidos de hierro octaédrico	23
Figura 9. Mecanismo de condensación de los (oxi)hidróxidos de hierro: 1) iniciación y 2) propagación	24
Figura 10. Hábitos cristalinos más comunes en los (oxi)hidróxidos de hierro: 1) acículas, 2) fibras, 3) erizos aglomerados, 4) platos, 5) estrellas, 6) fibras, 7) erizos y 8) cacahuates	25
Figura 11. Técnicas de modificación de materiales cerámicos	28
Figura 12. Onda electromagnética y sus componentes	29
Figura 13. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ del carbón sin modificar y modificados	38
Figura 14. Volumen de poro incremental del carbón sin modificar y modificados	40
Figura 15. Contenido de Fe y Mn de los carbones sin modificar y modificados	41
Figura 16. Distribución de carga de los carbones usando NaCl a 0.01 M como soporte electrolítico	44
Figura 17. Distribución de pK _a de los carbones sin modificar y modificados	45
Figura 18. Patrones de difracción del carbón activado sin modificar y modificados a un tamaño de paso de 0.01°, tiempo en cada paso de 10 s y rango de 2θ de 10 a 60°	47
Figura 19. Imágenes MEB de la superficie de CAG-Mn a 50000X y 200000X, y EDS del mismo material	48
Figura 20. Imágenes MEB de la superficie de CAG-Fe a 50000X y 200000X, y EDS del mismo material	49

Figura 21. Imagen MEB de la superficie de CAG-FeMn a 10000X, y EDS del mismo material	50
Figura 22. Imágenes MEB del material CAG-FeMn a 50000X de diferentes zonas: a) zona 1 y b) zona 2	52
Figura 23. Imágenes MEB de CAG-FeMn mostrando hábito cristalino en forma de estrella	52
Figura 24. Representación del modelo de la doble capa eléctrica de Stern-Graham	54
Figura 25. Grupos oxigenados del carbón activado en presencia de iones de Fe y Mn	55
Figura 26. Cargas parciales de Fe y Mn	56
Figura 27. Ataque nucleófilo en el proceso de oxolación y efecto del ion Mn	57
Figura 28. Isoterma de adsorción de dibenzotiofeno de los carbones modificados y sin modificar a 25°C y 110 min ⁻¹ . Las líneas representan la isoterma de Langmuir	59
Figura 29. Isoterma de adsorción de 4,6-dimetildibenzotiofeno de los carbones modificados y sin modificar a 25°C y 110 min ⁻¹ con ajuste a Langmuir	60
Figura 30. Isoterma de adsorción de indol de los carbones modificados y sin modificar a 25°C y 110 min ⁻¹ . Las líneas representan la isoterma de Langmuir	61
Figura 31. Isoterma de adsorción de quinolina de los carbones modificados y sin modificar a 25°C y 110 min ⁻¹ . Las líneas representan la isoterma de Langmuir	61
Figura 32. Cinética de adsorción de dibenzotiofeno de los carbones modificados y sin modificar con una concentración inicial de 100 mg-S/L a 25°C y 110 min ⁻¹	64
Figura 33. Cinética de adsorción de 4,6-dimetildibenzotiofeno de los carbones modificados y sin modificar con una concentración inicial de 100 mg-S/L a 25°C y 110 min ⁻¹	66
Figura 34. Cinética de adsorción de indol de los carbones modificados y sin modificar con una concentración inicial de 100 mg-N/L a 25°C y 110 min ⁻¹	66
Figura 35. Cinética de adsorción de quinolina de los carbones modificados y sin modificar con una concentración inicial de 100 mg-N/L a 25°C y 110 min ⁻¹	67
Figura 36. Configuración de la columna de adsorción	68
Figura 37. Curvas de ruptura para DBT, DMDBT, I y Q con CAG a 25 °C	70

Figura 38. Curvas de ruptura para DBT, DMDBT, I y Q con CAG-FeMn a 25 °C	70
Figura 39. Interacciones tipo π - π entre los anillos aromáticos del carbón activado y los anillos aromáticos de DBT y DMDBT	72
Figura 40. a) Formación de puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales del carbón activado y el hidrógeno de indol y nitrógeno de quinolina, b) Interacciones tipo π - π y entre los anillos aromáticos del carbón activado y los anillos aromáticos de indol y quinolina	73
Figura 41. Interacciones entre grupos funcionales de los (oxi)hidróxidos de hierro y las moléculas nitrogenadas	74

Anexo

Figura 42. Isoterma de adsorción de dibenzotiofeno de los carbones modificados y sin modificar a 25°C y 110 min ⁻¹ . Las líneas representan la isoterma de Freundlich	91
Figura 43. Isoterma de adsorción de 4,6-dimetildibenzotiofeno de los carbones modificados y sin modificar a 25°C y 110 min ⁻¹ . Las líneas representan la isoterma de Freundlich	91
Figura 44. Isoterma de adsorción de indol de los carbones modificados y sin modificar a 25°C y 110 min ⁻¹ . Las líneas representan la isoterma de Freundlich	92
Figura 45. Isoterma de adsorción de quinolina de los carbones modificados y sin modificar a 25°C y 110 min ⁻¹ . Las líneas representan la isoterma de Freundlich	92

Anexos

Anexo A. Isotermas de adsorción ajustados por la isoterma de Freundlich	91
Anexo B. Parámetros del modelo de Freundlich para las isotermas de adsorción de los 4 contaminantes	93

Abreviaturas

SO₂	Dióxido de azufre
NO_x	Óxidos de nitrógeno
DRX	Difracción de Rayos X
ATG	Análisis Termogravimétrico
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
FN	Fisisorción de Nitrógeno
ppm	Partes por millón
A	Anilina
Q	Quinolina
I	Indol
CAR	Carbazol
DBT	Dibenzotiofeno
DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
MH	Microondas-Hidrotermal
S	Azufre
N	Nitrógeno
BT	Benzotiofeno
EPA	Agencia de Protección Ambiental
NO₂	Dióxido de nitrógeno
IARC	International Agency for Research on Cancer
O₃	Ozono
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDN	Hidrodeshidrogenación
pH_{PCC}	Punto de carga cero
VC	Volúmenes de Cama
EBCT	Tiempo de Contacto de Cama Vacía
ZTM	Zona de Transferencia de Masa

Resumen

Las actividades petroquímicas han aumentado en los últimos años y con ellas las emisiones de óxidos de nitrógeno y de azufre como consecuencia de la quema de combustibles fósiles; las cuales impactan directamente en el medio ambiente y en la salud de los seres humanos. Actualmente, la principal estrategia para controlar o reducir estas emisiones es el hidrotreamiento aplicado al diésel para remover compuestos azufrados y nitrogenados antes de ser utilizado en el sector industrial o transporte. Este tratamiento permite disminuir la concentración de compuestos azufrados y nitrogenados en un intervalo de 300 a 500 ppm, sin embargo, llegar a las concentraciones permitidas (15 ppm) resulta complicado, por lo tanto, se requieren procesos alternos como la adsorción con la finalidad de cumplir con las regulaciones ambientales. En este estudio, un carbón activado comercial (F-400) fue modificado con óxidos de Fe y Mn mediante hidrólisis térmica asistida por microondas (MH), y fue evaluado en la adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados refractarios como dibenzotiofeno (DBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT), indol (I) y quinolina (Q) en un diésel modelo preparado con una mezcla de decano-hexadecano con 200 ppm-S y 200 ppm-N. El carbón activado granular comercial F400 (CAG) y los materiales modificados (CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn) fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante las técnicas analíticas de DRX, ATG, MEB y FN. Los resultados mostraron que se obtuvo un aumento en el área específica de los 3 materiales modificados hasta en un 14%. Se encontró que el Mn controla los hábitos cristalinos de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados en el CAG, lo cual incrementa la capacidad de adsorción de las moléculas nitrogenadas y azufradas en más del 20%. Las cinéticas de adsorción mostraron que el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción, para las 4 moléculas y los 4 materiales, es de 12-17 horas aproximadamente. Los principales mecanismos de adsorción propuestos son interacciones tipo π - π entre los anillos aromáticos de los adsorbatos y las láminas gráficas del carbón activado, así como interacciones ácido-base entre las moléculas orgánicas y los grupos funcionales del carbón activado.

Abstract

Petrochemical activities have been increased in recent years and with it the emissions of nitrogen and sulfur oxides as consequence of burning fossil fuels having a direct impact on the environment and human health. Currently, the main strategy to control or reduce these emissions is the hydrotreatment process, which is applied to remove sulfur and nitrogen compounds from diesel before being used in the industry or transport. This treatment allows the reduction of sulfur and nitrogen compounds in an interval of 300-500 ppm, however is not enough and hence alternative processes like adsorption are required with the aim of achieving concentrations below 15 ppm, to accomplish environmental regulations. In this study, a commercial activated carbon (F400) was modified with Fe and Mn oxides by microwave thermal hydrolysis (MH), and was evaluated for the adsorption of sulfur and nitrogen refractory compounds such as dibenzothiophene (DBT), 4,6-dimethyldibenzothiophene (DMDBT), indole (I) and quinoline (Q) in a model diesel prepared in a mixture of decane-hexadecane with 200 ppm-S and 200 ppm-N. The commercial granular activated carbon F400 (CAG) and the modified materials (CAG-Mn, CAG-Fe and CAG-FeMn) were physicochemically characterized by the analytical techniques XRD, TGA, SEM and FN. The results have shown an increase in the specific area of 14 % by means of microwave thermal hydrolysis for the 3 modified materials. It was found that Mn controls the crystalline habits of the iron (oxy)hydroxides anchored on CAG, allowing an increase in the adsorption capacity of the nitrogen and sulfur molecules by more than 20 %. The adsorption kinetics show that the time to reach the adsorption equilibrium, for the 4 molecules and the 4 materials, is of approximately 12-17 hours. The main adsorption mechanisms proposed are π - π interactions between aromatic rings of the adsorbates and graphitic sheets of activated carbon, as well as acid-base interactions between organic molecules and functional groups of activated carbons.

1. Introducción

El óxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) encontrados en el aire, son un gran problema ambiental que ha adquirido suma importancia en los últimos años debido al impacto que tienen en el medio ambiente y en la salud de los seres vivos, en especial de los seres humanos. La principal fuente de SO_2 y NO_x es la quema de combustibles fósiles, entre ellos del diésel proveniente de fuentes móviles y plantas eléctricas¹⁻³. Debido a esto, regulaciones nacionales e internacionales han surgido para controlar el contenido de azufre en diésel, estableciendo 15 ppm como límite máximo permisible a partir del año 2009^{4,5}. Los hidrotratamientos son los procesos utilizados para la remoción de azufre y nitrógeno a nivel industrial. Diversos estudios reportan que este proceso es afectado por el contenido de compuestos nitrogenados presentes en el diésel^{6,7} debido a que ejercen un efecto inhibitorio para la remoción de compuestos azufrados^{8,9}. Entre estos compuestos se encuentran compuestos nitrogenados con carácter básico como anilina (A) y quinolina (Q), y compuestos con carácter neutro como indol (I) y carbazol (CAR)¹⁰, además, este proceso tiene como principal limitante no poder eliminar compuestos azufrados como dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT), considerados como compuestos refractarios contenidos en el diésel¹¹, cuya degradación está limitada termodinámicamente.

En los últimos años, el uso del proceso de adsorción ha sido reportado efectivo para la remoción de estos compuestos¹²⁻¹⁶ especialmente el uso de carbón activado como material adsorbente debido a la capacidad de adsorción de compuestos dibenzotiofénicos¹⁷, sin embargo, tiene como desventaja su falta de selectividad por compuestos azufrados. Por lo tanto, modificaciones químicas y físicas han surgido con la finalidad de mejorar sus capacidades de adsorción y selectividades¹⁸⁻²², uno de los métodos empleados para mejorar dicha capacidad, es la incorporación de óxidos metálicos a la matriz carbonosa^{19-21,23}. Una de las técnicas utilizadas para el anclaje de dichos elementos metálicos, es el proceso de síntesis por hidrólisis térmica asistida por microondas (MH), debido a las ventajas que presenta como tiempos de síntesis cortos, calentamiento rápido y homogéneo, amigable con el

ambiente²⁴, obtención de materiales más uniformes (control de tamaño y forma) y que es una técnica simple y económica²⁵⁻²⁸.

Con base en lo anterior, el objetivo de este trabajo es la modificación de un carbón activado granular de origen bituminoso mediante la técnica de síntesis hidrotermal asistida por microondas empleando elementos metálicos como el Fe y Mn, y evaluar su capacidad para la adsorción de compuestos refractarios azufrados y nitrogenados como el dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, indol y quinolina.

2. Antecedentes

2.1 Presencia de azufre y nitrógeno en el ambiente

El azufre es uno de los elementos que se encuentra de manera natural en el planeta desde hace miles de años y se conoce por ser muy reactivo al combinarse directamente con varios elementos, su abundancia en la corteza terrestre es de 0.07 %²⁹. Las principales fuentes de liberación de óxidos de azufre en el ambiente son erupciones volcánicas, actividades antropogénicas, vegetación, océanos y quema de biomasa. Las actividades humanas han afectado el ciclo del azufre, principalmente por la quema de combustibles fósiles como el diésel debido a que el azufre se encuentra en los combustibles fósiles, incrementando los niveles de SO₂ en el ambiente durante la combustión, considerándose un contaminante prioritario desde los 1980²⁹.

El nitrógeno en la atmósfera puede encontrarse como óxidos de nitrógeno (NO_x), entre los cuales se encuentran N₂O, NO, N₂O₂, N₂O₃, NO₂, N₂O₄ y N₂O₅, siendo NO₂ el que presenta una mayor prevalencia en la atmósfera y es generado por actividades antropogénicas. La principal fuente natural de liberación de óxidos de nitrógeno son las emisiones volcánicas y una vez emitidos, permanecen en la atmósfera o se depositan en la superficie de la tierra para continuar con su ciclo biogeoquímico, siendo el reservorio de N en la tierra, aproximadamente 5x10²¹ g N, del cual el 80% se encuentra en la atmósfera³⁰. Además, existen fuentes antropogénicas como los automóviles, plantas eléctricas y en menor cantidad algunos incineradores, plantas cementeras y refinerías de petróleo³. El contenido de azufre y nitrógeno en el diésel resulta en preocupación ambiental debido a que es la mayor fuente de contaminación del aire; la cantidad de emisiones de SO_x así como de material particulado es directamente proporcional a la cantidad de azufre que se encuentra contenido en el diésel^{7,31}.

2.1.1 Química del diésel

El diésel es un hidrocarburo líquido que está compuesto por alcanos de cadena lineal y es empleado principalmente como combustible, siendo uno de los más utilizados a nivel mundial. La composición de este combustible es⁶:

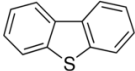
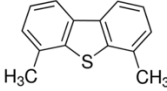

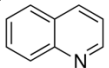
- 65-75% parafinas
- 15-25% monoaromáticos
- 5-10% poliaromáticos
- <1% olefinas
- compuestos azufrados y nitrogenados en ppm
- aditivos en ppm
- otros

Este combustible es usado comúnmente en trenes, camiones de carga, autobuses, barcos, vehículos agrícolas y de construcción, vehículos pequeños y generadores eléctricos³².

Debido a que el diésel es más eficiente que la gasolina, al tener un mejor rendimiento en los vehículos, su demanda se ha incrementado a pesar de que es visto como un “combustible sucio” por las emisiones que genera durante su combustión³³. Algunos de los compuestos refractarios azufrados en diésel son dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT), considerados así por su dificultad para ser removidos del combustible durante el hidrodesulfuración¹¹, mientras que como compuestos nitrogenados se encuentran la anilina, quinolina, indol, y carbazol considerados como compuestos inhibidores del proceso de hidrodesulfuración¹⁰.

Por lo tanto, los compuestos seleccionados para el desarrollo de este proyecto, son: indol (I), quinolina (Q), dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT). Las principales propiedades fisicoquímicas de estos compuestos, se encuentran en la Tabla 1^{34,35}.

Tabla 1. Características físicas y químicas de los compuestos en estudio^{34,35}.

Compuesto	Fórmula química	Fórmula desarrollada	P.M. (g/mol)	Punto de ebullición (°C)
Dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S		184.26	332
4,6-Dimetildibenzotiofeno	C ₁₄ H ₁₂ S		212.31	366
Indol	C ₈ H ₇ N		117.15	254
Quinolina	C ₉ H ₇ N		129.16	237

2.1.2 Contaminación por SO₂ y NO_x en México y el mundo

Actualmente, el uso de combustibles fósiles, especialmente diésel^{1,2,3} en el sector transporte e industrial, es uno de los problemas de mayor impacto al ambiente debido a la generación de emisiones de SO₂ y NO_x.

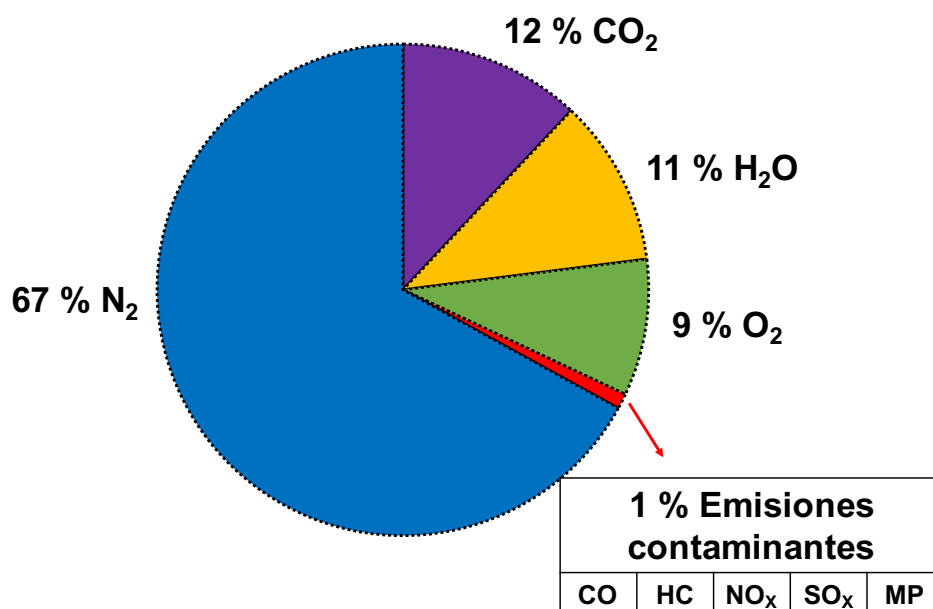


Figura 1. Emisiones provenientes de la combustión de diésel³⁶.

Las emisiones generadas a partir de la combustión del diésel (Figura 1)³⁶, incluye a componentes en fase gas entre los cuales están compuestos nitrogenados (NO_x), azufrados (SO_x), orgánicos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua^{36,37}.

2.1.2.1 Toxicología de óxidos de azufre y nitrógeno

2.1.2.1.1 Efectos a la salud

En 1988, la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés), clasificó a las emisiones de diésel en el grupo 2A como posibles carcinogénicas, y para el año 2012, la misma agencia, las clasificó como Grupo 1, siendo carcinogénicas al causar cáncer de pulmón y de vejiga^{38,39}.

El SO_2 , afecta principalmente al sistema respiratorio, actuando como irritante para todo el tracto respiratorio. Debido a que el SO_2 , reacciona con otros gases y partículas que se encuentran en el aire, forma nuevas partículas y sulfatos causantes de irritación ocular⁴⁰⁻⁴³.

Por otra parte, estudios epidemiológicos, han mostrado que los principales síntomas de los NO_x , son asma, bronquitis, tos, disnea que es la dificultad para respirar y hemoptisis, que es la presencia de sangre al toser^{3,43,44}.

2.1.2.1.2 Efectos al medio ambiente

A altas concentraciones, el SO_2 es dañino para árboles y plantas al maltratar el follaje y disminuir su crecimiento, contribuye a la formación lluvia ácida, ya que reacciona con el vapor de agua que está presente en la atmósfera generando ácido sulfúrico, dañando a los ecosistemas, acidificando cuerpos de agua y dañando estructuras arquitectónicas⁴⁵. Al igual que el SO_2 , los NO_x también reaccionan con el vapor de agua presente en la atmósfera, formando lluvia ácida (ácido nítrico),

además de formar ozono (O_3)^{40,42,46,47}. Los efectos de los óxidos de azufre y nitrógeno pueden observarse en la Figura 2^{48,49}.



Figura 2. Representación de problemática debido a la presencia de azufre y nitrógeno en la atmósfera debido a la quema de combustibles fósiles, principalmente de diésel^{48,49}.

2.1.3 Regulaciones ambientales

Como consecuencia de la toxicidad de las emisiones del diésel, diversas regulaciones han surgido con la finalidad de controlar el contenido de azufre en el diésel. A nivel internacional, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) a partir del año 2009, estableció como contenido máximo permisible de azufre, 15 ppm⁴. En México, la norma encargada de regular el contenido de S, es la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, que establece que a partir de septiembre 2009 el diésel debe de contener 15 ppm de azufre como máximo⁵. En la actualidad, no existen regulaciones para el contenido de N en diésel, sin embargo, en México, la NOM-042-SEMARNAT-2006 y NOM-044-SEMARNAT-2006, regulan las emisiones máximas permisibles de NO_x provenientes de vehículos automotores que usan diésel como combustible, estableciendo como

límite máximo permisible 0.25 g/km para vehículos menores de 3.5 toneladas y 0.4 g/kWh para vehículos mayores a 3.5 toneladas^{50,51}.

2.2 Métodos de remoción de azufre y nitrógeno en diésel

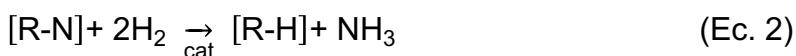
2.2.1 Hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación

El hidrotratamiento es el método más usado para la remoción de compuestos aromáticos, elementos como azufre, nitrógeno y oxígeno, así como metales pesados de combustibles fósiles. De manera general, el hidrotratamiento consiste en la adición de H₂ al diésel con la finalidad de saturar los compuestos aromáticos presentes para romper el enlace C-S o C-N. Dependiendo de la aplicación, puede dividirse en hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN)^{52,53}.

El proceso de HDS, consiste en la remoción de este elemento mediante la interacción con hidrógeno sobre un catalizador (CoMo/Al₂O₃ regularmente) a condiciones altas de presión y temperatura (10-250 bares y 300-450 °C), la reacción que se lleva a cabo es la siguiente^{54,55}:



Hidrodesnitrogenación es el nombre del proceso que consiste en la remoción de nitrógeno de compuestos organonitrogenados mediante una reacción con hidrógeno sobre un catalizador, este proceso difiere con la HDS en las condiciones a las cuales se llevan a cabo y por el tipo de catalizador empleado, para este caso el más común es NiMo/Al₂O₃, la reacción básica se muestra en la siguiente ecuación^{54,55}:



Debido a que los procesos de HDS y HDN no siempre logran reducir la concentración de compuestos nitrogenados y azufrados a los límites establecidos para un diésel de grado comercial, es necesario implementar procesos secundarios que funcionen eficientemente en soluciones diluidas, como adsorción para cumplir con las normas y concentraciones establecidas.

2.2.2 Otros métodos

Además del método clásico para remover compuestos azufrados y nitrogenados de los combustibles fósiles como el diésel, existen otros métodos que son capaces de disminuir el contenido de éstos en diésel, como lo es el proceso de biodesulfuración⁵⁶⁻⁵⁹, oxidación⁶⁰⁻⁶², extracción⁶³⁻⁶⁸ y adsorción^{10,15,20,21,34,69-71}.

2.2.2.1 Biodesulfuración

Actualmente, el uso de microorganismos para la degradación de contaminantes es una opción posible, ya que, en sistemas naturales, las bacterias son capaces de asimilar el azufre en pequeñas cantidades con el objetivo de crecer y mantenerse⁵⁹. Varios estudios han sido desarrollados en esta rama, en 1998 Chang y colaboradores⁵⁶, hicieron uso de la bacteria *Nocardia sp.* para degradar la molécula de dibenzotiofeno, en 80 horas, la concentración de azufre disminuyó de 10 mM a 2 mM. En 2005, Shan y colaboradores⁷², llevaron a cabo un estudio en el que utilizaron *Pseudomonas delafieldii* cubiertas con nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄, obteniendo que las células podían ser utilizadas más de 5 veces y una desulfuración completa en 6 horas.

2.2.2.2 Oxidación

El proceso de oxidación es capaz de remover compuestos azufrados de combustibles fósiles y de manera general se lleva a cabo en dos etapas: 1) Oxidación de azufre, en la cual se hace uso de peróxidos y 2) Extracción. En 2012, Wan Abu Bakar y colaboradores⁶¹, estudiaron la oxidación de 3 compuestos azufrados (tiofeno, dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno) haciendo uso de dimetilformamida y tertbutil hidroperóxido como agentes oxidantes, teniendo con mayor actividad catalítica a Mo. Cedeño-Caero y colaboradores⁶⁰, trabajaron con titanio y alúmina como catalizadores, tertbutil hidroperóxido y peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes y acetonitrilo como agente de extracción, consiguiendo oxidar un 86 % para dibenzotiofeno y un 75 % para 4,6-dimetildibenzotiofeno, teniendo como principal desventaja que debe de usarse otro método para remover totalmente el S después de la oxidación.

2.2.2.3 Extracción

El proceso de extracción de manera general se basa en la solubilidad de los compuestos azufrados, la mayoría hace uso de líquidos iónicos que son sales orgánicas amigables con el ambiente que tienen puntos de ebullición alrededor de la temperatura ambiente, son no volátiles e inmiscibles con combustibles. Gao y colaboradores⁶⁶, trabajaron con un diésel modelo con n-octano y tiofenos, concluyendo que es difícil llevar a cabo el proceso de desulfuración en una sola etapa de extracción, obteniendo un 55.6 % de desulfuración al llevar a cabo 7 etapas de extracción con líquidos iónicos, obteniendo mayor capacidad de desulfuración para dibenzotiofeno > benzotiofeno > metildibenzotiofeno > tiofeno. Por otro lado, Safa y colaboradores⁶⁸, trabajaron con 6 diferentes líquidos iónicos con un diésel modelo con n-decano y dibenzotiofeno a 500 ppm, obteniendo que el mejor desempeño para desulfurar es para el líquido iónico nitrato de 1-octil-3-metilimidazolio con un 94.9% al reducir hasta 25.5 ppm a 25 °C. Para el caso de la

extracción de compuestos azufrados y nitrogenados, Chen y colaboradores⁶⁵, hicieron uso de 4 diferentes líquidos iónicos para extraer tiofeno, dibenzotiofeno, carbazol y piridina, con 93.8 %, 95.9 %, 93.8 % y 97.8 %, respectivamente.

2.2.3 Adsorción

Entre las técnicas más promisorias de las últimas décadas para remover compuestos azufrados y nitrogenados, se encuentra la adsorción, debido a las ventajas que presenta tales como versatilidad, fácil aplicación y manejo, menor costo, alta selectividad⁷³⁻⁷⁵, etc.

Zhou y colaboradores⁷⁶, encontraron que la capacidad de adsorción y la selectividad por compuestos azufrados, no solo depende de la porosidad del carbón, también de la química superficial. El estudio de la adsorción simultánea de compuestos nitrogenados y azufrados, no ha sido tan reportado como la remoción de azufre de forma individual, para este caso, Xiao y colaboradores⁶, estudiaron el efecto de los compuestos nitrogenados en el proceso de desulfuración mediante el uso de adsorción con tres carbones activados de diferente origen y área específica. Los autores reportaron que la selectividad es mayor para quinolina, seguido de 4,6-dimetildibenzotiofeno y posteriormente dibenzotiofeno, esto lo atribuyen a que el mecanismo de adsorción de compuestos nitrogenados se da vía interacciones π - π y también mediante puentes de hidrógeno a través del nitrógeno electronegativo presente en la quinolina y los hidrógenos de los grupos funcionales del carbón activado, mientras que, para la adsorción de compuestos azufrados, el principal mecanismo es la adsorción por interacciones π - π .

Modificaciones químicas y físicas se han llevado a cabo con la finalidad de incrementar la capacidad de adsorción y selectividad. El uso de óxidos metálicos para mejorar la capacidad de adsorción del carbón activado de estos contaminantes, ha sido reportado en los últimos años, demostrando que los óxidos metálicos contribuyen a un incremento de sitios activos, así como a la oxidación de las especies azufradas contenidas en diésel^{18-21,77,78}.

Por su parte, Seredych y colaboradores¹⁸, estudiaron la adsorción de compuestos tiofénicos en un sistema en continuo empleando carbones con óxidos de Ag, Co y Ni depositados en su superficie, en el cual pudieron determinar que las especies metálicas presentes en el carbón activado, contribuyeron a un incremento en el número de sitios activos, lo que mejora la capacidad de adsorción de DBT y DMDBT, del cual DMDBT presentó una mayor capacidad de adsorción.

2.3 Fundamentos de adsorción

En 1881, Kayser fue el primero en introducir el término adsorción, con la finalidad de diferenciarlo de una penetración intermolecular⁷⁹. El proceso de adsorción, se define como una operación de transferencia de masa en la cual una sustancia (adsorbato), presente en un fluido, se acumulan en una superficie sólida (adsorbente) con la finalidad de ser removidas de la fase en la que se encuentran (Figura 3)⁷⁵. En otras palabras, es un proceso en el cual un material se concentra en una superficie sólida⁷⁹, esta técnica es utilizada para remover compuestos que son causantes de mal olor y sabor en agua, así como algunos subproductos de desinfección y compuestos orgánicos e inorgánicos^{73,75}.

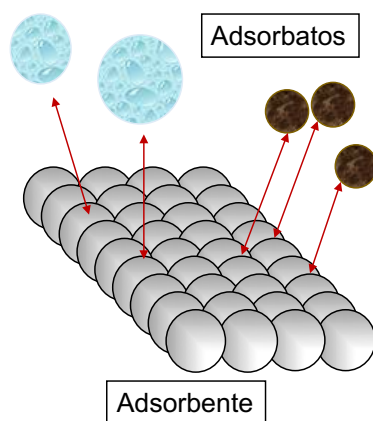


Figura 3. Representación del proceso de adsorción y sus componentes.

En el proceso de adsorción, cuando una molécula del adsorbato se acerca lo suficiente a la superficie del adsorbente, las nubes electrónicas del adsorbato se traslapan con las de la superficie del adsorbente, generando una fuerza de repulsión que incrementa en una proporción de $1/r^{12}$, donde r es la distancia entre los átomos, este efecto de fuerzas de atracción-repulsión, puede ser expresado mediante el potencial de Lennard-Jones (Figura 4)⁷³.

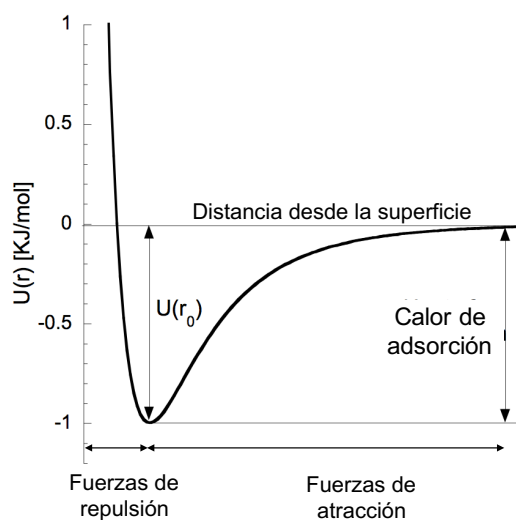


Figura 4. Potencial de Lennard-Jones para un adsorbato cerca de la superficie del adsorbente⁷³.

La adsorción se clasifica en adsorción física (fisorción) y adsorción química (quimisorción) dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que existen entre el adsorbato y el adsorbente.

2.3.1 Adsorción física

La adsorción física o fisorción, es el proceso en el cual átomos, iones o moléculas son retenidos en una superficie mediante fuerzas débiles, entre las cuales se encuentran las fuerzas de Van der Waals e interacciones electrostáticas. Este proceso tiene la característica de que puede ser un proceso reversible, de baja

selectividad y su energía de adsorción es débil, con un calor de adsorción de 10-20 kJ/mol^{73-75,80,81}. Existen diversos factores que afectan la fisisorción como lo son la temperatura, naturaleza del solvente, área específica del adsorbente y su estructura porosa, naturaleza del soluto y el pH de la solución⁷³.

2.3.2 Adsorción química

La adsorción química o quimisorción, involucra enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que no es un proceso reversible, involucra una transferencia de electrones de tal manera que se forman enlaces covalentes o iónicos de alta energía, regularmente ocurre a altas temperaturas y presenta un alto calor de adsorción de 40-400 kJ/mol^{73-75,80,81}.

2.3.3 Equilibrio de adsorción

Durante el proceso de adsorción, las moléculas correspondientes al adsorbato son retenidas en la superficie del adsorbente a una determinada velocidad y a su vez, otras moléculas ya adsorbidas comienzan a liberarse; en un principio la disposición de toda la superficie se encuentra disponible, la velocidad de adsorción es muy alta, sin embargo, con el transcurso del tiempo, la disponibilidad de la superficie disminuye al igual que la velocidad de adsorción, mientras que la velocidad de desorción aumenta hasta que ambas velocidades son iguales alcanzando un equilibrio dinámico, debido a que el número de moléculas que son adsorbidas es igual al número de moléculas desorbidas de la superficie⁷⁴.

De manera experimental, el equilibrio de adsorción es representado mediante tres formas diferentes: isoterma de adsorción, isobara de adsorción e isótera de adsorción, siendo el más común la isoterma de adsorción en la cual se mantiene una temperatura constante y el equilibrio se representa como:

$$q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción (mg/g C_0), es la concentración inicial del adsorbato (mg/L), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), m es la masa del adsorbente (g) y V es el volumen de la solución (L) ^{73,74}.

Existen diversos modelos matemáticos que nos permiten evaluar la afinidad del adsorbato por el adsorbente, entre los más importantes y más usados, se encuentran Langmuir y Freundlich ^{74,75}.

2.3.3.1 Modelo de Langmuir

La ecuación de Langmuir fue el primer modelo desarrollado para describir el equilibrio de adsorción de un sistema sólido-fluido. Este modelo describe el equilibrio entre la superficie y la solución como un equilibrio reversible y se deriva bajo las siguientes suposiciones ^{74,75}:

- Los átomos o moléculas adsorbidas son retenidos en la superficie en sitios definidos.
- Cada sitio puede contener solamente una molécula.
- El estado de energía de cada entidad adsorbida es la misma para todos los sitios en la superficie, independientemente de la presencia o ausencia de otras entidades en los sitios vecinos.
- Asume que la superficie es homogénea, y que las interacciones laterales entre las entidades adsorbidas son despreciables y se da la formación de una monocapa.

La isoterma de Langmuir, se representa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción (mg de adsorbato/g de adsorbente), q_m es la máxima capacidad de adsorción (mg/g), b es la constante de adsorción de Langmuir (L/mg) y C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L)^{75,82}.

2.3.3.2 Modelo de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich se usa para describir a adsorbentes heterogéneos, y asume que la adsorción se da mediante multicapas, esto debido a que existen interacciones entre las moléculas adsorbidas adyacentes y que la distribución de energía de los sitios activos sigue una distribución exponencial, se representa mediante la siguiente ecuación^{74,75}:

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción (mg de adsorbato/g de adsorbente), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), k y n son las constantes de Freundlich, que representan la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción respectivamente^{75,82}.

2.3.4 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se refiere a la velocidad a la que las moléculas son adsorbidas sobre la superficie del adsorbente y está determinada por tres etapas (Figura 5), en la primera, se lleva a cabo una transferencia externa de masa del seno del líquido a través de la capa límite hasta la superficie del adsorbente; en la segunda etapa existe una difusión intraparticular que consiste en la difusión del soluto a través de los poros del adsorbente, mientras que la tercer etapa es la adsorción de las moléculas del soluto en los sitios activos del adsorbente^{80,83}.

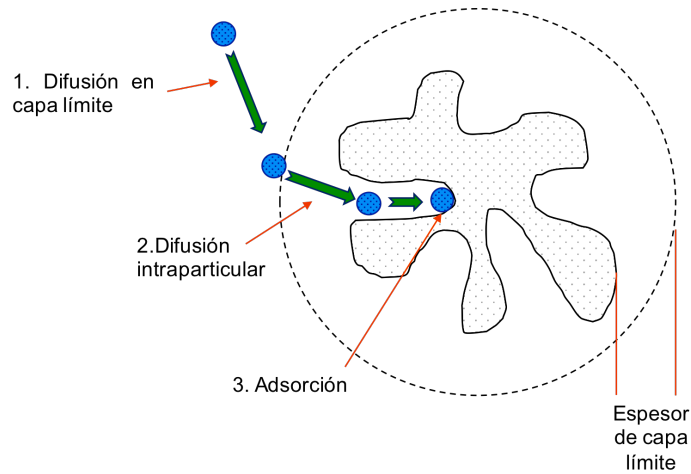


Figura 5. Etapas de la cinética de adsorción^{80,83}.

2.3.5 Columnas de adsorción

El empleo de carbón activado en un proceso en continuo se lleva a cabo en columnas de lecho empacado, generalmente con flujo descendente. Durante la operación de la columna, es posible identificar una zona en la cual se lleva a cabo el proceso de adsorción conocida como zona de transferencia de masa (ZTM), la cual es la longitud de la cama necesaria para que el adsorbato sea transferido del fluido al adsorbente; conforme transcurre el tiempo, la ZTM sale de la columna y cierta concentración del adsorbato se empieza a detectar, lo cual se conoce como punto de ruptura⁷⁵.

Un parámetro importante en la operación de columnas de lecho empacado es el EBCT (Empty Bed Contact Time, por sus siglas en inglés), que es el tiempo necesario para que una molécula o compuesto pase a través de la columna. Este se puede calcular mediante la siguiente ecuación⁷⁵:

$$EBCT = \frac{V_F}{Q} \quad (\text{Ec. 6})$$

En donde V_F , es el volumen que ocupa la cama del lecho empacado y Q es el flujo al cual entra la solución a tratar.

Por otro lado, es posible obtener la selectividad de un adsorbato por el adsorbente en una columna de lecho empacado, esta se puede calcular mediante la siguiente ecuación¹⁷:

$$\alpha_{i-n} = \frac{Cap_i}{Cap_r} \quad (\text{Ec. 7})$$

En donde Cap_i es la capacidad de adsorción molar del compuesto i , Cap_r es la capacidad de adsorción molar del compuesto de referencia.

2.4 Materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes más utilizados para la remoción de contaminantes son: carbón activado, zeolitas, sílica, alúmina y resinas poliméricas sintéticas. Entre los cuales el más usado a nivel mundial es el carbón activado debido a su disponibilidad, versatilidad y bajo costo⁷⁵, no obstante, en los últimos años, el uso de óxidos metálicos como el hierro, han sido empleados como adsorbentes de manera natural o soportados en materiales a base de carbono⁸⁴.

2.4.1 Carbón activado

El carbón activado es un material carbonoso con estructura amorfa, altamente poroso y con una gran área específica. Es el material adsorbente más antiguo y consiste en láminas de grafiticas desordenadas, constituido principalmente por átomos de carbono con una hibridación sp^2 . En la periferia de las láminas grafiticas, normalmente hay heteroátomos enlazados, de tal manera que se forman grupos activos^{74,85,86}.

La obtención de carbón activado, puede darse de dos maneras: 1) activación química, que consiste en la carbonización de material lignocelulósico con agentes químicos, entre los cuales se encuentran K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KOH , $NaOH$, $ZnCl_2$,

H₃PO₄, para posteriormente llevar a cabo un calentamiento con gases en un rango de temperatura de 450-900 °C y 2) activación física, que consiste en la carbonización en un rango de temperatura de 600-900 °C para posteriormente exponer el material a atmósferas oxidantes (Vapor, CO₂, aire o mezcla) en un rango de temperatura de 600-1200 °C. Algunos de los precursores a partir de los cuales el carbón activado puede ser preparado son: madera, antracita, lignito, carbón, turba, cáscara de coco, entre otros^{79,87,88}.

2.4.1.1 Propiedades físicas

El carbón activado tiene una estructura microcristalina que se forma durante el proceso de activación⁷⁴, existen carbones con estructura gráfica y estructura no gráfica (Figura 6), en la cual la primera está compuesta por láminas de anillos hexagonales sobrepuestas y planas, y la segunda estructura está conformada por láminas de anillos hexagonales, pentágonos u otro tipo de anillos de carbono, este tipo de estructura es típica de los materiales porosos; a su vez, existen tres modelos conceptuales diferentes que describen al carbón activado que son: 1) Norit, ejemplifica que el carbón está formado por láminas gráficas mal alineadas, lo que permite la formación de poros de diferentes tamaños, 2) Potato-Chip, ilustra la estructura porosa y área superficial del carbón, ya que el tamaño y forma de las papas fritas no es el mismo para cada una, como en el caso de las láminas gráficas y 3) Branched tree, ilustra los diferentes tamaños de poros que existen en un carbón, que van desde ultramicroporos hasta macroporos⁸⁵.

El tamaño de los poros existentes en el carbón activado, de acuerdo a la IUPAC, se clasifican en: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2-50 nm) y microporos (< 2 nm)^{74,85,89}, y una nueva clasificación surgió para poros más pequeños, entre los cuales están supermicroporos (0.7-2 nm) y ultramicroporos (< 0.7 nm)⁹⁰.

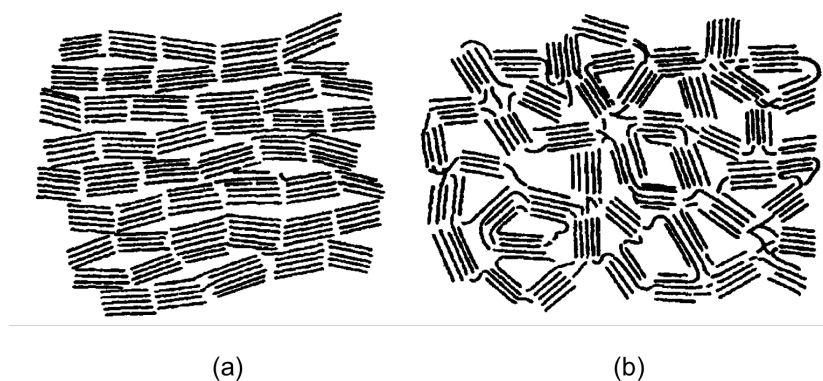


Figura 6. Tipos de estructura del carbón activado (a) grafitizado y (b) no grafitizado ⁸⁵.

2.4.1.2 Propiedades químicas

La composición elemental aproximada de un carbón activado es 88 % C, 0.5 % H, 0.5 % N, 1 % S y 6-7 % O⁷⁴, sin embargo, la capacidad de adsorción del carbón activado, se debe a la presencia de grupos funcionales en su superficie, ya que pueden exhibir diferente química superficial, que a la vez determina el contenido de humedad, propiedades catalíticas, su carácter ácido/base, así como características hidrófobas/hidrófilas^{91,92}.

La química superficial del carbón activado, está determinada por la presencia de heteroátomos que forman los distintos grupos funcionales, los heteroátomos más comunes son O, N, P, H Cl y S, que tienden a enlazarse con los electrones desapareados de los átomos de carbono insaturados presentes en el carbón y formando grupos funcionales ácidos como ácidos carboxílicos, lactonas, fenoles, carbonilos y grupos funcionales básicos como pirona y cromeno (Figura 7)^{74,86,92,93}. La presencia de diferentes grupos funcionales en el carbón activado en soluciones acuosas, contribuyen a la carga superficial de los materiales dependiendo de su pK_a y el pH de la solución⁹⁴.

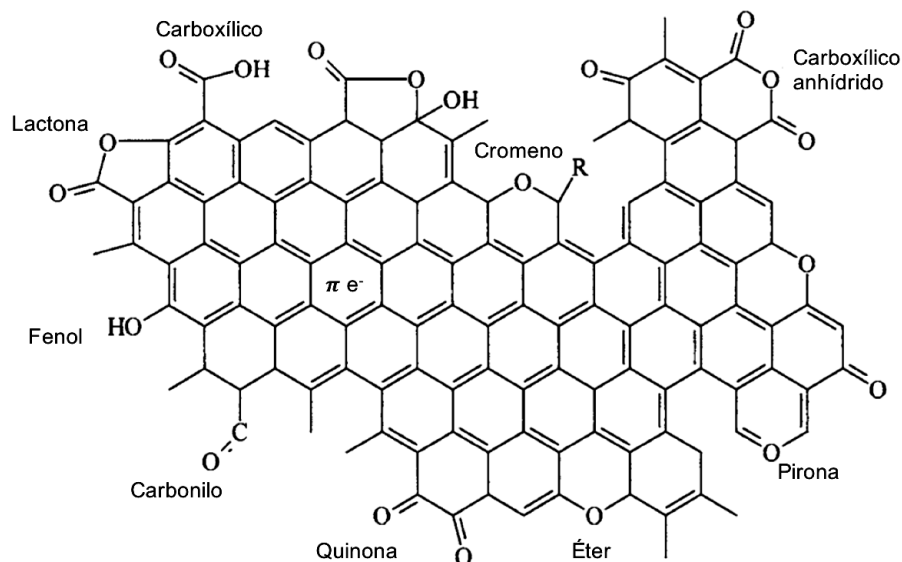


Figura 7. Estructura del carbón activado y sus diferentes grupos funcionales^{86,91,93}.

El método más conocido para determinar los grupos funcionales en la superficie de los carbones es el propuesto por Boehm, y de manera general, este método asume que diferentes categorías de grupos ácidos (carboxílicos, lactonas y fenoles) se neutralizan por bases inorgánicas (NaOH para carboxílicos, lactonas y fenólicos, Na₂CO₃ para carboxílicos y lactonas, NaHCO₃ para carboxílicos) y grupos básicos totales son neutralizados por HCl, de tal manera que se permite estimar la cantidad de los grupos funcionales^{95,96}. Los grupos ácidos en la superficie del carbón tienen diferentes valores de pK_a dependiendo de los grupos vecinos, los valores típicos para carboxílicos son aquellos con un valor menor a 8, mientras que fenoles y quinonas tienen un valor de pK_a mayor a 8⁹⁴.

2.4.2 Óxidos metálicos

En los últimos años, los óxidos metálicos han sido de gran interés a nivel industrial y de investigación debido a su abundancia, disponibilidad, dureza, estabilidad térmica, resistencia química y sus propiedades (ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.)⁹⁷. Los óxidos metálicos pertenecen a una clase amplia de catalizadores, tienen

propiedades tanto ácidas como básicas, y entre sus aplicaciones más comunes se encuentran: como catalizadores, sensores químicos, en nanotecnología, descontaminación ambiental, entre otros⁹⁸. Los óxidos metálicos se encuentran clasificados como materiales cerámicos, ya que son compuestos químicos o soluciones complejas con elementos metálicos y no metálicos^{99,100}, y como adsorbentes tienen la característica de presentar una o varias estructuras cristalinas, alta área específica, presencia de defectos o vacancias en su estructura, química superficial y estructura vítrea¹⁰⁰.

Diversos estudios han reportado el uso de óxidos metálicos como Fe^{19-21,101}, Ce¹⁰², Cu^{103,104}, soportados en carbón activado actuando como adsorbentes de compuestos azufrados y nitrogenados, esto con la finalidad de incrementar la capacidad de adsorción de dichos compuestos.







Dentro de estos óxidos, los de hierro son de interés debido a que se encuentran de manera natural en la corteza terrestre, atmósfera, biósfera, son fácil de sintetizar en el laboratorio y presentan gran estabilidad química¹⁰⁵, además de presentar cierta capacidad de adsorción de compuestos azufrados^{14,19,21}.

2.4.2.1 Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y pueden ser clasificados en óxidos, hidróxidos y (oxi)hidróxidos, denominados en conjunto como óxidos de hierro, siendo un total de 16 alótropos (Tabla 2); su composición es de Fe con O y/o OH y el Fe puede encontrarse como Fe²⁺ o Fe³⁺, los (oxi)hidróxidos de hierro están formados por empaquetamiento de aniones generalmente con un arreglo hexagonal cerrado, donde las capas presentan un acomodo ABAB y cúbica cerrada con un acomodo ABCABC, siendo la estructura octaédrica la más común Fe(O)₆ o FeO₃(OH)₃ y en menor proporción la tetraédrica Fe(O)₄¹⁰⁵.

La distancia Fe-Fe depende del tipo de enlace entre las estructuras octaédricas o tetraédricas que tienen diferente longitud de enlace (Figura 8)¹⁰⁵, lo que permite la formación de diferentes estructuras cristalinas, configuraciones y dimensiones⁹⁷.

Tabla 2. Óxidos de hierro más importantes¹⁰⁵.

Compuesto	Fórmula	Celda unitaria	Color
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Ortorrónica	
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Romboédrica	
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$	Monocíclica	
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	
Schwertmannita	$(\text{Fe}^{3+})_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{9.6}(\text{SO}_4)_{3.2}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Tetragonal	
Lepidocrecita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Ortorrónica	

La mayoría de los (oxi)hidróxidos de hierro presentan estructura cristalina excepto la ferrihidrita y la schwertmannita, las cuales presentan una estructura cristalina baja. El grado estructural y tamaño de cristal, depende de las condiciones a las cuales se formaron, siendo goethita y hematita las fases cristalinas termodinámicamente más estables y más abundantes en el suelo y rocas¹⁰⁵.

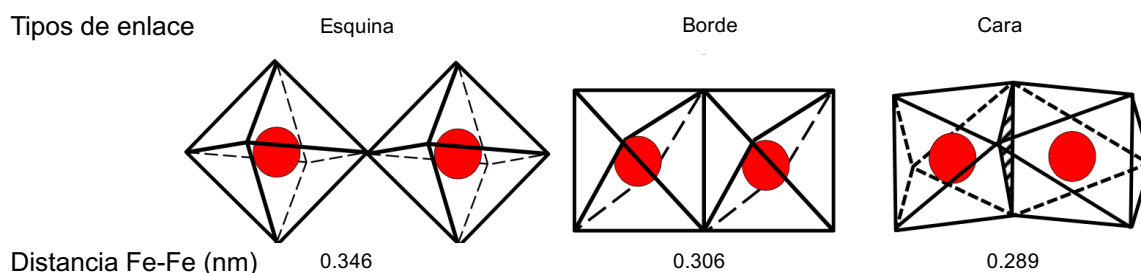


Figura 8. Distancias Fe-Fe en diferentes enlaces del (oxi)hidróxido de hierro octaédrico¹⁰⁵.

La formación de los (oxi)hidróxidos de hierro es mediante el proceso de condensación en medio acuoso, en el cual se forman enlaces entre los iones de Fe y O^{2-}/OH^- , los cationes forman compuestos hexacoordinados con las moléculas de agua $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, y la neutralización de este complejo de coordinación, genera la formación de los (oxi)hidróxidos de hierro mediante el proceso de olación que consiste en la eliminación de agua y formación de puentes hidroxilo: 1) En la etapa de iniciación, se forma el hidroxicomplejo $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ mediante una reacción ácido-base o por un aumento en la temperatura (Figura 9)¹⁰⁶; 2) propagación, el hidroxiligante (OH) formado, puede actuar como nucleófilo y así reaccionar con otro compuesto hexacoordinado, de tal manera que se libera una molécula de H_2O , formando puentes entre los cationes metálicos, reacción a la cual se le conoce como olación, consecutivamente, el hidroxiligante se desprotona para generar un oxoenlace (M-O-M) enlace más estable, que es característico de los óxidos metálicos (Figura 9)¹⁰⁶; 3) el proceso de condensación termina hasta que termodinámicamente se alcanza el estado de energía mínimo, por lo que el hidroxiligando pierde su carácter nucleófilo y el hierro su carácter electrófilo^{97,98,105}.

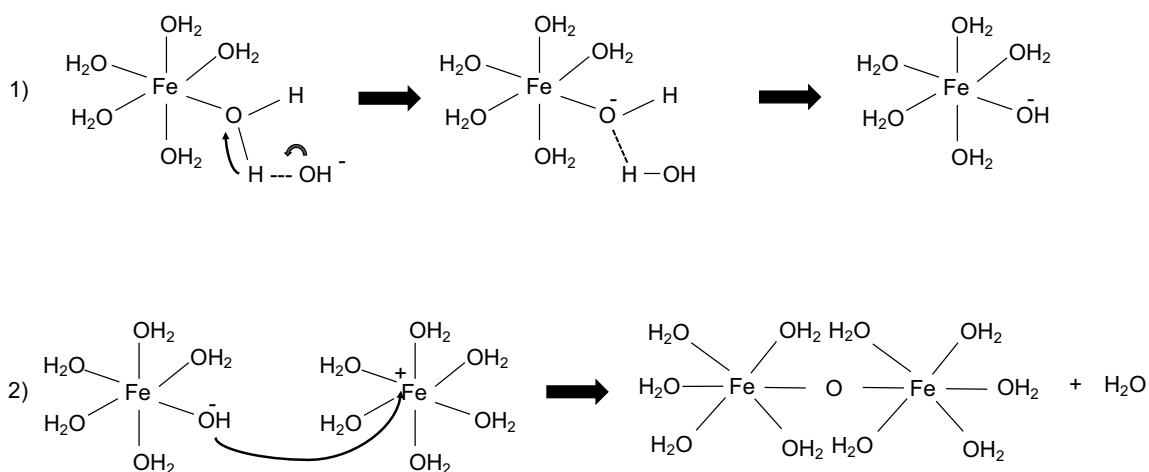


Figura 9. Mecanismo de condensación de los (oxi)hidróxidos de hierro: 1) iniciación y 2) propagación¹⁰⁶.

Debido a que los complejos férricos y ferrosos condensan rápidamente, es difícil parar el proceso a nivel molecular, por lo que en ocasiones es necesario hacer uso de agentes complejantes que detengan el proceso debido a que puede existir agregación de partículas¹⁰⁷.

El hábito cristalino o morfología de los cristales corresponde a la forma externa del cristal formado durante el proceso de condensación, sin embargo, estrictamente hablando, la morfología comprende características como escisiones, maclado y hermanamiento de cristales, mientras que el hábito cristalino se refiere al aspecto o apariencia de la estructura del óxido de hierro resultante de la relación entre la longitud y el ancho de las diferentes caras. La morfología del cristal es regida por la velocidad a la cual crecen las diferentes caras y está controlado por procesos de transporte y la reacción química en la superficie y la sobresaturación de la solución, así como la presencia de iones externos. Algunos de los hábitos cristalinos más comunes se muestran en la Figura 10¹⁰⁵.

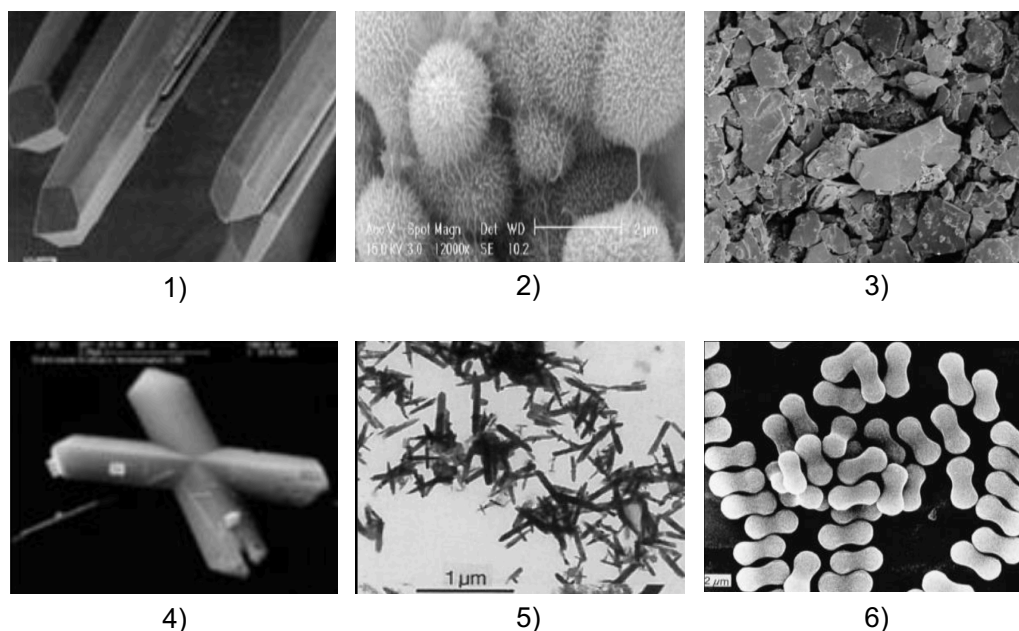


Figura 10. Hábitos cristalinos más comunes en los (oxi)hidróxidos de hierro: 1) barras, 2) erizos, 3) platos, 4) estrellas, 5) acículas y 6) cacahuates¹⁰⁵.

2.4.2.2 Óxidos de manganeso

El manganeso (Mn), es el décimo elemento más abundante en la corteza terrestre y el segundo metal pesado más común. Se encuentra en la naturaleza como óxidos e hidróxidos de manganeso, que comúnmente se forman entre la litósfera e hidrósfera, así como entre la atmósfera y la biósfera. Hasta el día de hoy, se tiene registro de más de 30 óxidos de manganeso, de los cuales muchos ocurren de manera natural (Tabla 3)¹⁰⁸.

Tabla 3. Algunos de los Óxidos de Manganeso más importantes ¹⁰⁸.

Nombre de mineral	Fórmula Química
Pirolusita	MnO ₂
Groutita	MnOOH
Hausmanita	Mn ²⁺ Mn ₂ ³⁺ O ₂
Vernadita	MnO ₂ •nH ₂ O

Actualmente, es nula la información que se tiene del uso de manganeso como adsorbente de compuestos azufrados y nitrogenados, así como su uso para la modificación de carbón activado como controlador de morfología de (oxi)hidróxidos de hierro. Dentro de los pocos estudios reportados, se encuentra el llevado a cabo por Cornell y Giovanolli¹⁰⁹, que estudiaron el efecto del manganeso en la transformación de ferrihidrita a goethita en medio alcalino, obteniendo que el uso de Mn (II), promueve la formación de goethita produciendo morfología de estrellas y gemelos dendríticos, lo cual lo atribuyen a que el Mn es fisisorbido de tal manera que este permite el crecimiento del cristal solo hacia algunas caras, siendo considerado como una impureza o agente externo al controlar la morfología de los cristales de hierro.

2.5 Modificación de carbón activado con óxidos metálicos

El carbón activado ha sido empleado para la adsorción de dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, indol y quinolina^{6,13,17,20,34,110}, sin embargo, la incorporación de óxidos metálicos, especialmente de hierro, a la matriz carbonosa es una opción para incrementar la capacidad de adsorción de estos compuestos¹⁹⁻²¹. En la actualidad, son pocos los estudios que trabajan la incorporación de metales en la matriz del carbón activado para la adsorción de estos compuestos, sin embargo, los reportados en la literatura, muestran un aumento en la capacidad de adsorción, así como una mejora en la selectividad, comparando con carbones activados sin modificar. En la Tabla 4, se resume las capacidades de adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados de materiales a base de carbono modificados.

Las técnicas empleadas para los procesos de síntesis de materiales cerámicos se muestran en la Figura 11, dentro de estas técnicas, el uso de la síntesis de hidrólisis térmica o hidrotermal ha sido empleada exitosamente para el anclaje de óxidos metálicos en matrices carbonosas debido a que estimula el crecimiento de cristales.

Tabla 4. Capacidades de adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados sobre carbón activado modificado con iones metálicos.

Adsorbente	Adsorbato	Q (mg/g)	Fuente
Carbón activado con Cu y Fe	DBT,	8.73	Seredych y Bandosz (2010)
	DMDBT	9.54	
Carbón activado con Cu y Ni	BT, DBT, DMDBT	6.8	Moosavi et al (2012)
		19	
		23.5	
Carbón activado con nanopartículas de Fe	DBT, DMDBT, Indolina, Q	3.33 para S 11.5 para N	Arcibar et al (2013)
Carbón activado con óxido de aluminio	DBT	84.5	Nazal et al (2015)
Carbón activado modificado con Fe y Ce	T, BT, DBT	0.33	Danmaliki (2016)
		2.48	
		3.70	

Byrappa y Adschiri¹¹¹, definieron el proceso hidrotermal, como una reacción heterogénea en presencia de solventes acuosos bajo condiciones de alta presión y temperatura, con la finalidad de disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles bajo condiciones ordinarias. Este método, presenta diversas ventajas, como bajas temperatura de reacción, altos productos cristalinos y pureza, homogeneidad, simetría en los cristales y productos meta estables, sin embargo, se tiene como desventaja que se requiere un mayor tiempo de reacción, así como un alto consumo de energía¹¹¹⁻¹¹³.

El CA puede ser un buen material de soporte porque ofrece la ventaja de su estructura porosa, que puede ser mejorada al incorporar hierro, el cual provoca un aumento en el área específica y una mejor distribución de tamaño de poro.

Xu y Teja¹¹⁴, estudiaron el efecto de agua supercrítica en las características de los óxidos de hierro sobre carbón activado, en su estudio, obtuvieron la formación de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) así como una buena dispersión de las nanopartículas sobre la superficie del carbón activado logrando anclar hasta un 12.9 % de hierro con 90 minutos de tratamiento¹¹⁴.

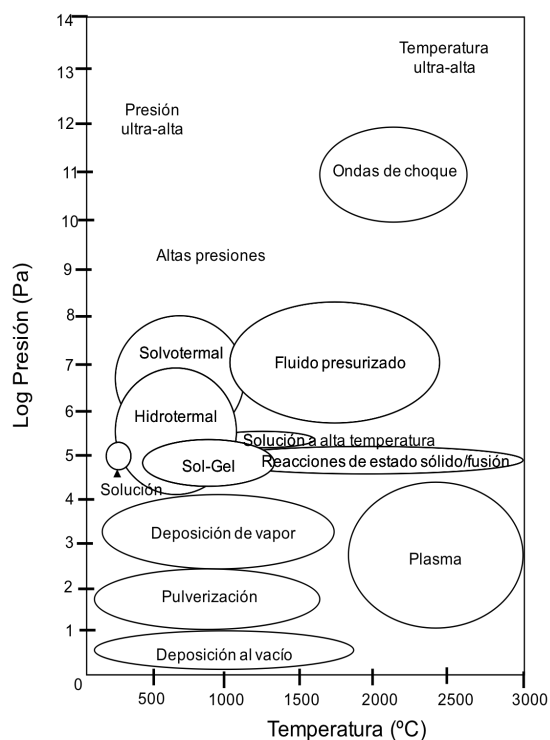


Figura 11. Técnicas de modificación de materiales cerámicos¹¹⁵.

2.5.1 Síntesis Hidrotermal asistida por Microondas

Las microondas son ondas electromagnéticas que se encuentran entre la radiación infrarroja y las ondas de radio, con una longitud de onda que va de 0.001 a 1 m y una frecuencia entre 300 y 0.3 GHz. Utilizan el calentamiento dieléctrico, basado en la interacción de partículas cargadas con un campo eléctrico, sus componentes se muestran en la Figura 12¹¹⁶. El calentamiento de la muestra, se debe a que el campo eléctrico de las microondas, causa que los dipolos permanentes e inducidos de las moléculas del agua roten (2450 millones de veces por segundo), de tal manera que tratan de alinearse con el campo de las microondas, generando fricción^{117,118}.

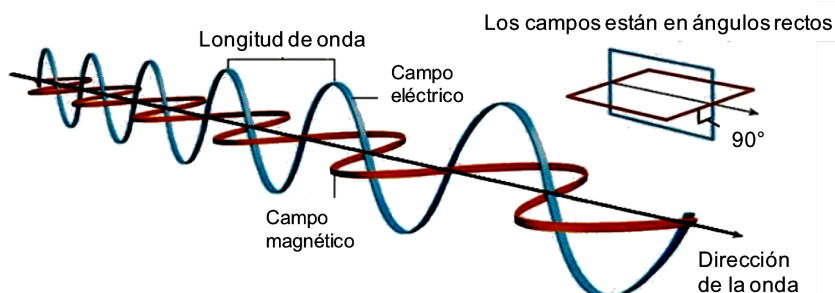


Figura 12. Onda electromagnética y sus componentes¹¹⁶.

En la actualidad, la combinación de los métodos microondas-hidrotermal (MH), es una opción viable para la síntesis de materiales debido a las ventajas que proporcionan ambas técnicas: menores tiempos de reacción (minutos-horas), menor temperatura (100-300 °C) implicando menor energía, bajas presiones (20-100 MPa), hace uso de un sistema cerrado, es amigable con el ambiente al no presentar reacciones secundarias, mayores rendimientos y reproducibilidad y pureza de fases, en comparación con métodos como precipitación o sol-gel^{93,119}. El pionero en establecer la ruta de síntesis mediante el uso de la técnica MH para varios tipos de materiales cerámicos en polvo, fueron Komarneni y colaboradores¹²⁰. Estos autores llevaron a cabo la síntesis MH de polvos de titanio, alúmina, óxidos de hierro y zirconio; los óxidos de hierro fueron sintetizados a en un rango de temperatura de 164 a 194 °C obteniendo partículas de hematita monodispersas.

Algunos de los estudios acerca de la síntesis de nanopartículas de hierro mediante la síntesis MH, son el llevado a cabo por Sreeja y colaboradores ¹²¹, en el cual lograron la obtención de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mediante la síntesis MH, a 150 °C por 25 minutos, mientras que Yurum y colaboradores ¹²², llevaron a cabo la modificación de carbón activado con Fe a 80 °C por 9 minutos, en la cual pudieron anclar hasta 20.37 % de hierro en la superficie del carbón, oxidando su material antes del proceso de síntesis, pero disminuyendo drásticamente su área específica de 1313 a 26 m²/g. Compararon sus resultados con la metodología seguida por Zach-Maor y colaboradores ¹²³ mediante una deposición de Fe estándar por impregnación, logrando anclar hasta un 0.44 %, observando la contribución de la técnica MH comparada con impregnación. Por otra parte, Xu y Teja ¹¹⁴, estudiaron la síntesis de hierro en carbón activado bajo condiciones súper críticas, logrando anclar hasta un 18.51 % en un tiempo de 90 minutos y una temperatura de 394 °C, sin embargo no muestran ningún análisis correspondiente al área específica de este material.

Dado lo anterior, surge la motivación de emplear el proceso de síntesis por hidrólisis térmica asistida por microondas para anclar óxidos de hierro en carbón activado granular, utilizando manganeso como agente externo, y aplicarlo en la adsorción de moléculas azufradas y nitrogenadas refractarias contenidas en un diésel modelo.

3. Justificación

La creciente contaminación por emisiones de SO_x y NO_x provenientes de la combustión de combustibles fósiles como el diésel, es un problema a nivel mundial debido a la toxicidad y riesgos que presentan tanto para los seres humanos como para el medio ambiente. Las estrategias actuales para el control de azufre contenidos en el diésel, son poco eficientes y, por lo tanto, no reducen la concentración de estos lo suficiente. Existen normativas nacionales e internacionales, que establecen como límite máximo permisible 15 ppm de contenido de azufre en diésel, entre las cuales se encuentra la EPA y la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. En la actualidad, no existen normas que regulen el contenido de nitrógeno en el diésel, sin embargo, los compuestos nitrogenados resultan ser inhibidores en el proceso de desulfuración del diésel por lo que es necesario removerlos. Entre las técnicas disponibles para el control de S y N en diésel, se encuentra el proceso de adsorción, este es un método de bajo costo, alta flexibilidad, fácil de emplear, selectivo y eficiente para la remoción de contaminantes. Dentro de los materiales adsorbentes, el carbón activado es el más usado, debido a su bajo costo, fácil disponibilidad, estructura porosa, alta área específica y su química superficial que incluye una variedad de grupos funcionales. Sin embargo, es necesario llevar a cabo modificaciones al carbón activado para mejorar su capacidad de adsorción hacia los compuestos azufrados y nitrogenados. Actualmente, una alternativa para incrementar la capacidad de adsorción del CA hacia dichos compuestos es la incorporación de nanopartículas de (oxi)hidróxidos de hierro en la superficie del carbón activado. Se ha reportado que la incorporación de estas nanopartículas en presencia de Mn como agente externo permite controlar la morfología y el crecimiento de los cristales de los (oxi)hidróxidos de hierro además de evitar su aglomeración^{106,109}. Dado lo anterior, en la presente investigación se anclaron (oxi)hidróxidos de hierro en el carbón activado comercial en presencia de manganeso como agente externo, con la finalidad de aumentar la capacidad de adsorción de dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, indol y quinolina contenidos en un diésel modelo por ser considerados compuestos refractarios.

4. Hipótesis

La presencia de manganeso como agente externo durante la síntesis por hidrólisis térmica asistida por microondas de sales de Fe, controlará el tamaño y morfología de las partículas de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados en las láminas gráficas del carbón activado y promoverá un aumento en la capacidad de adsorción de los compuestos nitrogenados (indol y quinolina) y compuestos azufrados (dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno) contenidos en un diésel modelo.

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Anclar nanopartículas de hierro en la superficie de carbón activado por medio de un proceso hidrotermal asistido por microondas controlando su morfología mediante el uso de manganeso y evaluar su capacidad de adsorción de compuestos azufrados (dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno) y nitrogenados (indol y quinolina) de un diésel modelo.

5.2 Objetivos específicos

- Obtener un material adsorbente a base de carbón activado y (oxi)hidróxidos de hierro mediante la síntesis hidrotermal asistida por microondas.
- Corroborar la presencia de nanopartículas de hierro en la superficie del carbón activado mediante la caracterización de los materiales.
- Evaluar la capacidad de adsorción de los materiales, así como su cinética de adsorción para los adsorbatos DBT, DMDBT, I y Q.
- Obtener la selectividad de los materiales en un proceso en continuo de los adsorbatos DBT, DMDBT, I y Q.

6. Metodología

6.1 Materiales y reactivos

La síntesis de material se llevó a cabo usando carbón activado granular (CAG) Filtrasorb-400 fabricado por Calgon de origen mineral bituminoso y tiene un tamaño de número de malla de 18x20 (850 μm).

Todos los reactivos empleados ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, C_{10}H_8 , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, NaOH , HCl , HNO_3 , CH_3OH , NaCl , H_2SO_4) fueron grado reactivo con una pureza mayor al 98% de Sigma Aldrich y Fermont. Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada con una resistencia de 18 $\text{M}\Omega/\text{cm}$.

6.2 Modificación de carbón activado con óxidos de hierro y manganeso

La modificación del carbón activado granular se llevó a cabo siguiendo la metodología establecida por Joel Gutiérrez ¹⁰⁶: 0.075 g de CAG se puso en contacto con 7.5 mL de una solución con las sales metálicas de hierro y manganeso con una concentración de 2 M en relación 1:1 en una atmósfera de N_2 (para evitar oxidación) y se mantuvo en agitación constante por 24 horas a 25 °C para permitir la difusión del Fe y Mn al interior de los poros del carbón activado. Se sintetizaron 3 materiales diferentes: CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn, los cuales fueron obtenidos mediante la adición de la sal de Mn, sal de Fe y sal de Fe-Mn, respectivamente. Para la síntesis hidrotermal asistida por microondas, se utilizó el microondas Monowave 400 (Anton-Paar) a las siguientes condiciones:

- Temperatura: 155 °C
- Tiempo total de síntesis: 90 minutos (10 minutos de rampa de calentamiento y 80 minutos de síntesis).

Las condiciones seleccionadas corresponden al punto óptimo al cual se obtuvo la mayor concentración de grupos hidroxilo en los materiales¹⁰⁶.

Una vez terminada la síntesis, se decantó la solución y se procedió a lavar el carbón con agua desionizada con la finalidad de eliminar las nanopartículas que no fueron ancladas, el material se secó por 12 horas a 90 °C.

6.3 Caracterización fisicoquímica de los materiales

6.3.1 Determinación del área específica y volumen de poro

El área específica y la distribución del tamaño de poro del CAG antes y después de la modificación se determinaron por fisorción de nitrógeno a 77 K haciendo uso del equipo ASAP 2020 (Micromeritics).

El área específica se determinó mediante la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET), mientras que la distribución del tamaño de poro se obtuvo por medio de la teoría funcional de la densidad (DFT).

6.3.2 Determinación del contenido de hierro y manganeso

Para la determinación del contenido de hierro y manganeso, se realizó una digestión ácida, siguiendo la siguiente metodología: 0.05 g de muestra se colocaron en un vaso de precipitados con 20 mL de una solución ácida de HNO₃:H₂SO₄ en una relación 5:1, ésta se calentó a 150 °C por 2 horas. Posteriormente, las muestras fueron diluidas a 50 mL y analizadas mediante espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma ICP-AES (Varian 730-ES).

6.3.3 Determinación del contenido de cenizas

Se llevó a cabo en un analizador Termogravimétrico Versa Therm (Thermo Cahn), y la metodología a seguir fue: se pesaron 0.05 g de material, se colocaron en el porta muestras, y se inició el proceso de calentamiento con una rampa de 5°C por minuto hasta 900 °C, una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo constante por 30 min. El proceso de calentamiento se llevó a cabo en atmósfera de aire (2 mL/min).

6.3.4 Determinación del punto de carga cero y distribución de carga

La distribución de carga y el punto de carga cero (pH_{PCC}) del material modificado y sin modificar se determinaron por medio de la tituladora TL 70 (Metler Toledo), mediante la siguiente metodología: se colocó 0.1 g de muestra, previamente molida en mortero de ágata, en un vaso de 100 mL para tituladora y se adicionaron 50 mL de una solución de NaCl a una concentración de 0.01 M como electrolito de soporte en una atmósfera de N_2 y se mantuvo en agitación constante por 12 horas. Una vez transcurrido el tiempo de agitación se ajustó el pH a 3 con HCl 0.1 M y se tituló con NaOH 0.1 M en atmósfera de N_2 . La distribución de carga y los valores de pK_a se determinaron mediante el software SAEIUS-pK-dist program © (1994 Jacek Jagiello).

6.3.5 Determinación de las fases cristalinas

Las fases cristalinas en los materiales modificados, fueron analizadas mediante un Difractómetro de Rayos X SmartLab (RIGAKU) usando radiación CuK_{α} ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), en el que se utilizó un tamaño de paso de 0.01° , un tiempo en cada paso de 10 segundos y un intervalo de 2θ de 10° a 60° .

6.3.6 Determinación de la morfología de las fases cristalinas

La morfología de las fases cristalinas formada en el carbón activado, fue observada mediante un microscopio electrónico de barrido HELIOS NANOLAB 600i (FEI), con una fuente de emisiones de campo de alta resolución y detector de electrones secundarios con una aceleración de voltaje de 5 keV.

6.4 Experimentos de adsorción

Se preparó un diésel modelo que contenía parafinas (decano y hexadecano) en una relación 1:1 %w, los compuestos azufrados fueron dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, y los compuestos nitrogenados indol y quinolina^{14,20}.

Tabla 5. Composición de los diferentes diéseles modelo para evaluar la capacidad de adsorción

Diésel modelo	Parafinas (%w)	Azufrados	Nitrogenados
DM S	1:1	200 ppm-S	-
DM N	1:1	-	200 ppm-N

DM: Diésel modelo, S: azufre, N: nitrógeno

6.4.1 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se llevaron a cabo para el CAG, CAG-Fe, CAG-Mn y CAG-FeMn, la metodología a seguir fue: poner en contacto diferentes masas del material (0.01-0.3 gramos) con una concentración inicial conocida de dibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno y, por otro lado, una concentración conocida de indol y quinolina (ver Tabla 5) en tubos de vidrio color ámbar a 25 °C en agitación a 100-110 rpm hasta llegar al equilibrio. La concentración residual de los compuestos fue cuantificada mediante un HPLC Infinity 1200 (Agilent series).

Los valores obtenidos, fueron ajustados mediante los modelos de Langmuir y Freundlich utilizando el programa STATISTICA 10.0.

6.4.2 Cinéticas de adsorción

Para las cinéticas de adsorción se preparó una solución stock a una concentración inicial conocida de los contaminantes (Ver Tabla 5). Posteriormente, se adicionaron 10 mL de la solución stock a 13 tubos de vidrio de 20 mL que contenían con 0.05 g del material en cada uno. Estos se mantuvieron a 25 °C y en agitación entre 100-110 rpm en una incubadora orbital INO 650V-7 (ESEVE). Se tomaron muestras a diferentes tiempos (5, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 450, 720, 1020 y 1440 minutos), los compuestos residuales se determinaron en un HPLC Infinity 1200 (Agilent Series).

6.4.3 Columnas de adsorción

Las pruebas de adsorción en continuo, se llevaron a cabo en una columna de vidrio, de 0.7 cm de diámetro y una altura de empaque de 2 cm, el flujo tratado fue de 0.10 mL/min alimentado por una bomba de pistón. Se trabajó con concentraciones equimolares (2.71×10^{-4} mol/L) de cada uno de las moléculas orgánicas (DBT, DMDBT, I y Q).

7. Resultados y discusión

7.1 Caracterización fisicoquímica de los materiales

7.1.1 Determinación del área específica y volumen de poro

La Figura 13, muestra las isothermas de adsorción y desorción de N_2 para los materiales CAG, CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn. De acuerdo a los 6 tipos de isothermas que establece la IUPAC, las isothermas para los 4 materiales corresponden a la isoterma tipo I y muestran histéresis tipo H4, característicos de materiales microporosos^{90,124}.

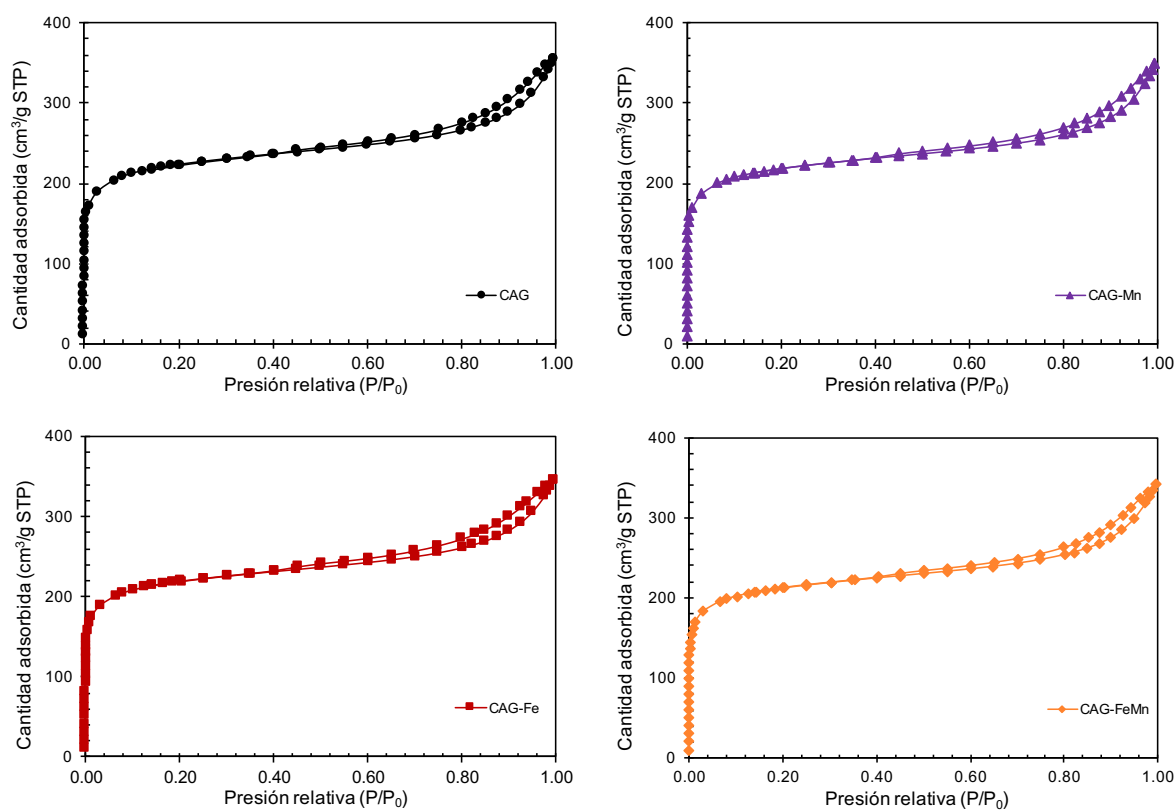


Figura 13. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 del carbón sin modificar y modificados.

Los resultados del análisis de fisisorción, se muestran en la Tabla 6. Se puede observar que existe un aumento en el área específica de los materiales modificados mediante la técnica MH, dicho aumento, está relacionado con el incremento en el volumen de microporos de los tres materiales modificados, aumentando en 70.8, 49.3 y 59.0 % para CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn, respectivamente, en comparación con CAG. El área específica aumentó en 13.9, 3.7 y 6.4 % para CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn, respectivamente. El material CAG-Mn, presentó la mayor área específica, lo cual puede ser atribuido a que la modificación se llevó a cabo a pH ácido (pH=2), lo que puede disolver los metales presentes en el carbón activado (Al, Ca, Cu, Fe, ver sección 7.1.2) generando nuevas cavidades. La ausencia de Fe en este material, favorece el incremento del volumen de poro además la disociación de la sal precursora ($MnSO_4$) produjo H_2SO_4 , generando las condiciones ácidas durante la síntesis, lo que pudo favorecer la degradación y activación de las láminas gráficas, teniendo como consecuencia el desarrollo de una mejor estructura porosa¹²⁵.

Tabla 6. Área específica y distribución de tamaño de poro.

Muestra	S_{BET} (m²/g)	V_T (cm³/g)	V_{Mic} (cm³/g)	V_{Mes} (cm³/g)	V_{Mac} (cm³/g)
CAG	724	0.308	0.144	0.145	0.018
CAG-Mn	825	0.486	0.246	0.202	0.037
CAG-Fe	751	0.452	0.215	0.199	0.037
CAG-FeMn	771	0.477	0.229	0.210	0.037

La modificación de carbones activados se ha llevado a cabo por diversos investigadores, sin embargo, el área específica de los materiales generalmente disminuye. Por ejemplo, Sharififard y colaboradores¹²⁶, llevaron a cabo la modificación de carbón activado con hierro, sus materiales mostraron una disminución en el área específica de 1062 a 890 m²/g, así como en la distribución del tamaño de poro, lo que atribuyeron al bloqueo de poros debido a las nanopartículas de hierro con un tamaño de 70 – 120 nm¹²⁶.

En la Figura 14, se muestra la distribución del volumen de poro incremental, en la cual se observa un incremento de ultramicroporos y microporos con diámetros de 0.05 a 0.20 nm. El material CAG-Mn, presenta el mayor incremento en los microporos, lo cual está estrechamente relacionado con el incremento de su área específica. Los materiales CAG-Fe y CAG-FeMn, incrementaron en menor proporción los microporos, esto puede deberse a la existencia de bloqueo de algunos microporos y ultramicroporos debido a la presencia de nanopartículas de hierro, aunque es importante resaltar que el área específica de estos materiales es aún mayor a la del carbón comercial (CAG).

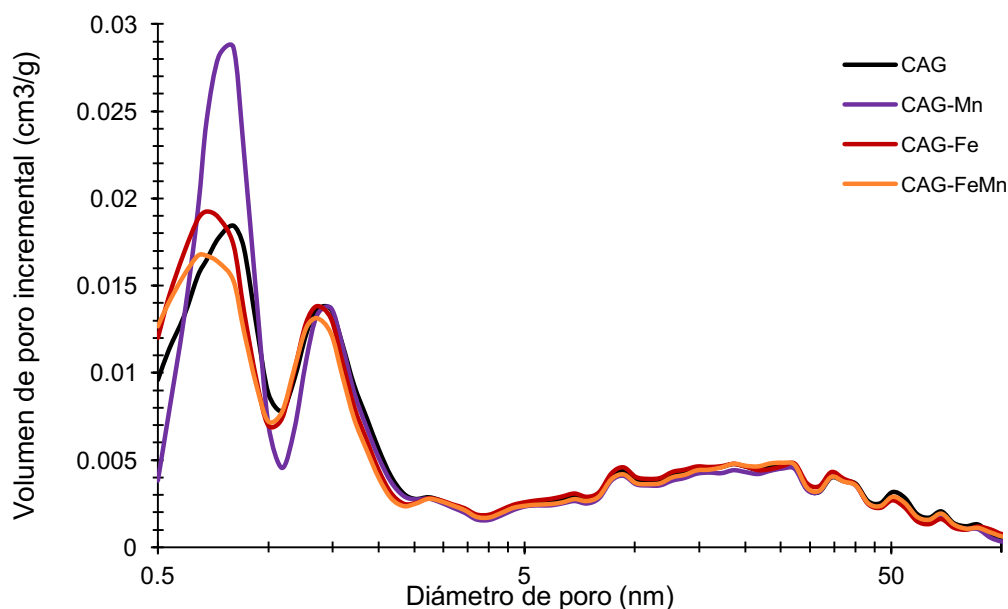


Figura 14. Volumen de poro incremental del carbón sin modificar y modificados.

7.1.2 Determinación del contenido de hierro y manganeso

El contenido de hierro (% Fe) y de manganeso (% Mn) del carbón sin modificar y de los carbones modificados se muestran en la Figura 15. Se puede observar que existe un aumento en el contenido de hierro para los materiales modificados con la sal precursora de hierro, con valores de 2.19 % y 1.32 % para CAG-Fe y CAG-FeMn respectivamente. Respecto al material CAG, contiene 0.46 % de Fe, esto se debe

al origen bituminoso del carbón activado F400, además, este material presentó un contenido de Al, Ca, Cu, K y Mg de 0.146 %, 0.082 %, 0.005 %, 0.128 %, 0.011 %, respectivamente.

Para el material CAG-Mn, el contenido de Fe disminuyó de 0.46 a 0.41 %, esto puede deberse a las condiciones ácidas, pH 2, presentes durante la síntesis, lo que pudo disolver al hierro presente de manera natural en el carbón prístino. Esto también puede explicar el aumento en el área específica y en la distribución del tamaño de poro de este material.

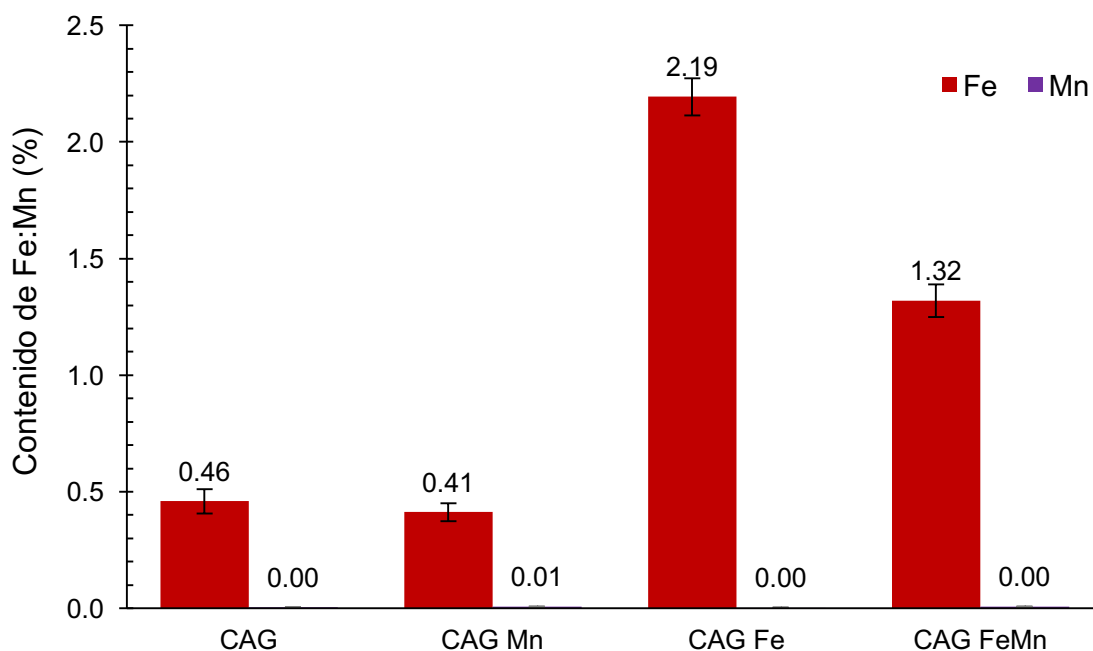


Figura 15. Contenido de Fe y Mn de los carbones sin modificar y modificados.

Para los 4 materiales, el contenido de manganeso es prácticamente nulo, al obtener valores de 0.004 %, 0.008 %, 0.002 % y 0.007 % para CAG, CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn, respectivamente. Lo que indica que este no participa dentro del proceso de síntesis de nanopartículas de hierro, sin embargo, puede afectar el tamaño y la morfología de las nanopartículas de hierro que fueron ancladas en el carbón activado. El contenido de Al, disminuyó para los 3 materiales modificados por MH, con valores de 0.131 %, 0.129 % y 0.113 % para CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn, respectivamente, como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Contenido elemental de los carbones activados

Muestra	Contenido elemental (%)						
	Fe	Mn	Al	Ca	Cu	K	Mg
CAG	0.459	0.004	0.146	0.082	0.005	0.128	0.011
CAG-Mn	0.412	0.008	0.131	0.063	0.002	0.110	0.009
CAG-Fe	2.194	0.002	0.129	0.067	0.002	0.033	0.008
CAG-FeMn	1.319	0.007	0.113	0.046	0.001	0.035	0.008

En este estudio, se obtuvo hasta un 2.19 % de Fe anclado a la superficie del carbón activado en un tiempo de 90 minutos y 155 °C, obteniendo un aumento en el área específica de 3.7 % para el material modificado solamente con Fe, mientras que el material modificado con Fe y Mn, obtuvo un aumento en el área de 6.4 % con un contenido de hierro de 1.32 %.

7.1.3 Determinación del contenido de cenizas

Un factor importante en la caracterización de materiales a base de carbono, es la determinación del contenido de cenizas, que son los constituyentes inorgánicos del precursor del carbón, siendo un valor típico para carbones activados entre 3-10 %⁷³. Para los materiales empleados en este trabajo, se obtuvieron los valores reportados en la Tabla 8. Para el material CAG, por ser de origen bituminoso, se obtuvo un valor de 10.62 % como contenido de cenizas, que es un valor similar a los reportados para este tipo de material¹²⁷.

Los materiales modificados con hierro (CAG-Fe y CAG-FeMn), como era de esperar, reportaron un mayor contenido de cenizas, 12.59 y 12.30 %, respectivamente, como consecuencia del aumento en el contenido de hierro, siendo mayor para CAG-Fe al presentar mayor contenido de Fe (2.19 %). Por el contrario, para CAG-Mn, se obtuvo una ligera disminución, al obtener un valor más bajo,

atribuido a la disolución de metales que tiene de manera natural el carbón sin modificar debido a las condiciones ácidas presentes durante la síntesis del material.

Tabla 8. Contenido de cenizas de los carbones sin modificar y modificados

Material	% cenizas
CAG	10.62
CAG-Mn	9.77
CAG-Fe	12.59
CAG-FeMn	12.30

7.1.4 Determinación del punto de carga cero y distribución de carga

En la Figura 16, se muestra el punto de carga cero (pH_{PCC}) de los 4 diferentes materiales, recordando que es el pH al cual la suma de las cargas positivas y negativas se encuentra balanceada, en otras palabras, el material es neutro. Los valores del pH_{PCC} fueron 7.10, 4.70, 4.19 y 4.20 para CAG, CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn, respectivamente. Esta disminución en el pH_{PCC} para CAG-Mn, se debe a la presencia de sulfatos que acidifican al medio, mientras que para CAG-Fe y CAG-FeMn, la disminución también es atribuida a la presencia de hierro. El CAG-Fe es ligeramente más ácido, atribuido a un pequeño aumento en los grupos funcionales con pK_a entre 3-6 como se muestra más adelante. Este tipo de desplazamiento fue reportado previamente por Lodeiro y colaboradores ¹²⁸, mostrando que, al aumentar el contenido de hierro mediante el método de impregnación, se obtiene una disminución en el pH_{PCC} del carbón activado después de ser modificado, obteniendo un valor de hasta 3.6 para el material con hierro y a su vez, reportando un aumento en los grupos funcionales ácidos. Sharififard y colaboradores ¹²⁶, también reportan este desplazamiento del punto de carga cero al usar óxidos de hierro, de 6.1 para el carbón activado y 4.8 para el carbón con hierro, atribuyendo esta disminución a la formación de los (oxi)hidróxidos de hierro que fueron anclados en la superficie del carbón. Además, la reducción del pH_{PCC} puede

deberse a las condiciones ácidas que se encontraron durante el proceso MH (pH=2), que en conjunto con el oxígeno, favorecieron la formación de grupos ácidos, así como disociación de la sal precursora FeSO_4 en H_2SO_4 que favorece la degradación de las láminas gráficas⁸⁵.

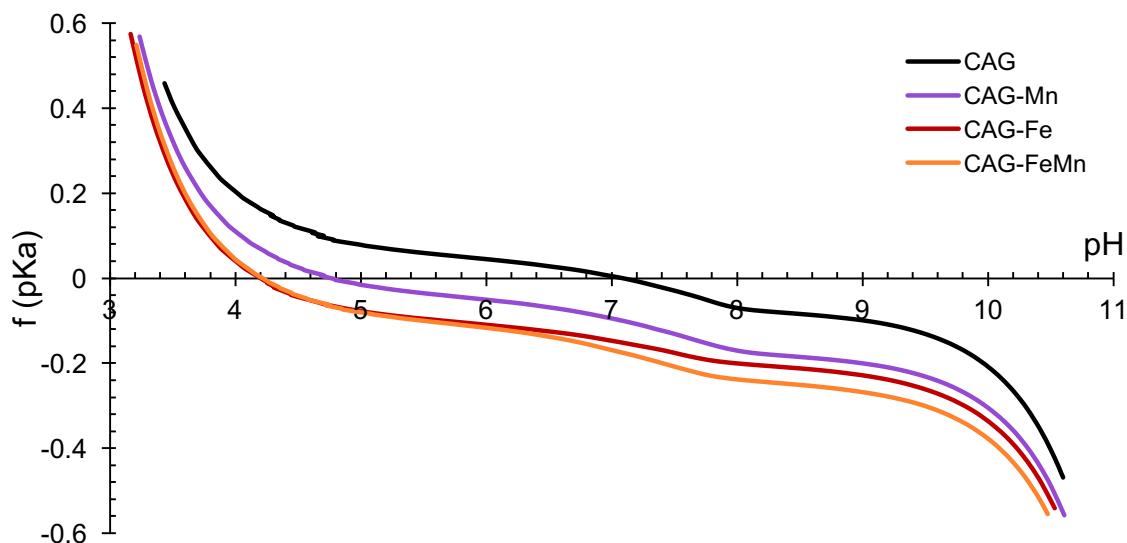


Figura 16. Distribución de carga de los carbones usando NaCl a 0.01 M como soporte electrolítico.

Por otra parte, Shah y colaboradores¹²⁹, reportaron la modificación de un carbón activado con Fe, mediante el método de impregnación, obteniendo la misma disminución del pH_{PCC} debido al aumento en el contenido de hierro así como a la oxidación del mismo carbón, con valores de 7.4 para el carbón sin modificar y de 4.3 para el carbón que contiene Fe, contribuyendo a la formación de grupos funcionales ácidos como fenólicos, lactónicos, carbonilos y carboxílicos. Esto corresponde a los resultados obtenidos en este estudio, al tener una disminución de hasta 4.19 y 4.20 para CAG-Fe y CAG-FeMn, atribuidos al aumento en su contenido de hierro (2.19 y 1.32 %, respectivamente).

En la Figura 17, se muestra la distribución de pK_a que se obtuvo para los 4 materiales mediante el software SAEIUS, en la cual se puede observar que para los materiales modificados mediante síntesis MH, se obtuvo un aumento en los grupos ácidos oxigenados totales, esto como consecuencia del anclaje de óxidos de hierro

para los materiales CAG-Fe y CAG-FeMn, debido a que la superficie de los óxidos metálicos está constituida principalmente por grupos hidroxilo ¹³⁰, además, los óxidos de hierro son considerados ácidos dipróticos débiles con constantes de disociación de 6.5 y 9.0 ¹³¹, lo que aumenta el contenido de grupos oxigenados ácidos totales para estos dos materiales. Para CAG-Mn, el aumento en los grupos oxigenados puede deberse a un aumento en la densidad de grupos del carbón activado como carboxílicos, lactónicos o carbonilos y no por la presencia de grupos hidroxilo pertenecientes a los (oxi)hidróxidos de hierro. La ligera disminución en los grupos con pK_a entre 8 y 11 en los materiales modificados, puede deberse a que estos fungieron como centros de nucleación para el crecimiento de los (oxi)hidróxidos de hierro.

En la Tabla 9, se pueden observar las concentraciones de grupos funcionales presentes en los materiales, estas concentraciones incluyen a los grupos pertenecientes a la superficie del carbón activado, así como a los grupos superficiales de los (oxi)hidróxidos de hierro.

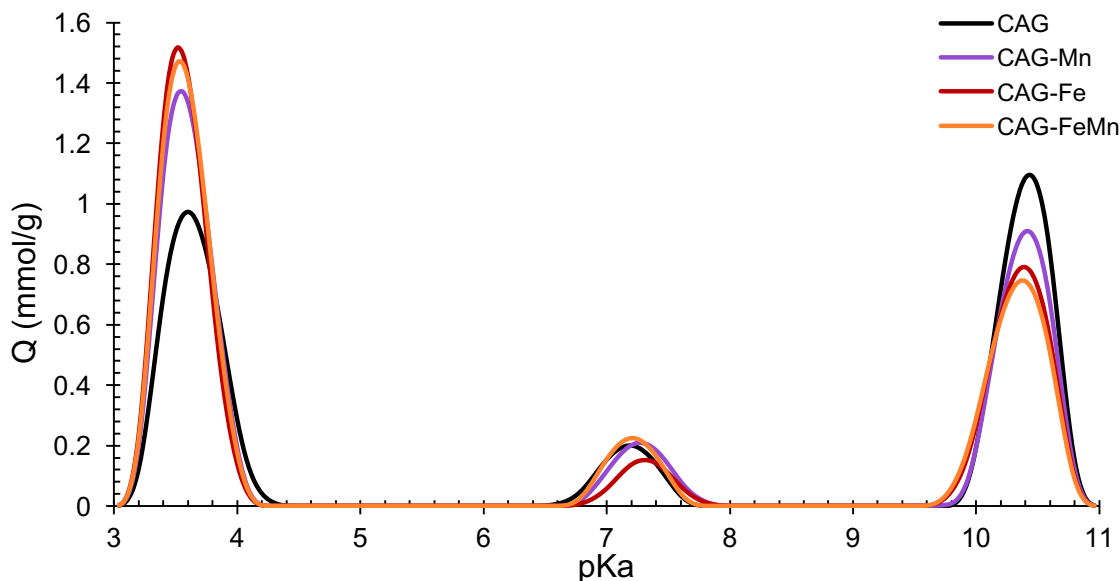


Figura 17. Distribución de pK_a de los carbonos sin modificar y modificados.

Tabla 9. Grupos funcionales oxigenados ácidos presentes en los carbones.

Material	pK_a 3-6 (mmol/g)	pK_a 6-8 (mmol/g)	pK_a 8-11 (mmol/g)	Total (mmol/g)
CAG	0.5727	0.1174	0.5975	1.2877
CAG-Mn	0.7226	0.1236	0.5086	1.3549
CAG-Fe	0.7526	0.0844	0.4776	1.3148
CAG-FeMn	0.7570	0.1237	0.4616	1.3423

7.1.5 Determinación de las fases cristalinas

Los patrones de difracción de rayos X de los carbones activados antes y después de la modificación por síntesis MH fueron determinados mediante un análisis de Difracción de Rayos X y se muestran en la Figura 18. Se hizo uso del software *International Centre for Diffraction Data* para llevar a cabo el análisis e identificación de las fases cristalinas presentes en los materiales.

El difractograma correspondiente al carbón activado sin modificar (CAG) muestra un comportamiento amorfo que es característico de materiales a base de carbono, con picos característicos de grafito en 26.5 ° y 44.5 ° de acuerdo a la carta cristalográfica PDF Card-00-056-0160, a la vez fue posible identificar picos correspondientes a goethita en posición 2 theta de 21.2 °, 35.0 °, 36.6 °, 39.9 °, 53.2° y 59.0 ° con base en la carta PDF Card-00-029-0713, esto se debe al origen bituminoso del carbón activado F400, que de manera natural presenta una cantidad de hierro en su estructura.

El difractograma de CAG-Mn, no mostró ningún cambio significativo respecto a CAG y no fue posible detectar ninguna fase cristalina característica de los óxidos de manganeso, correspondiendo este análisis con el nulo contenido de manganeso (Sección 7.1.2), por lo que puede decirse que el manganeso, no tiene efecto sobre las fases cristalinas presentes y no se está anclando al carbón activado, esto puede deberse a que el ion Mn^{2+} en solución es un hidróxido estable (Ver sección 7.1.7).

En los materiales CAG-Fe y CAG-FeMn, hubo un aumento en la intensidad de los picos de goethita y a su vez aparecieron picos de hematita, en 24.1° , 33.1° , 40.8° , 49.4° , 54.0° y 57.5° , con base en la carta PDF Card-01-071-0469, esto puede deberse al proceso de síntesis por medio de microondas-hidrotermal, ya que se vio favorecida la cristalinidad de las fases presentes, así como el uso de (oxi)hidróxidos de hierro que ayudan a la formación de la fase termodinámicamente más estable de hierro que es la hematita¹⁰⁵.

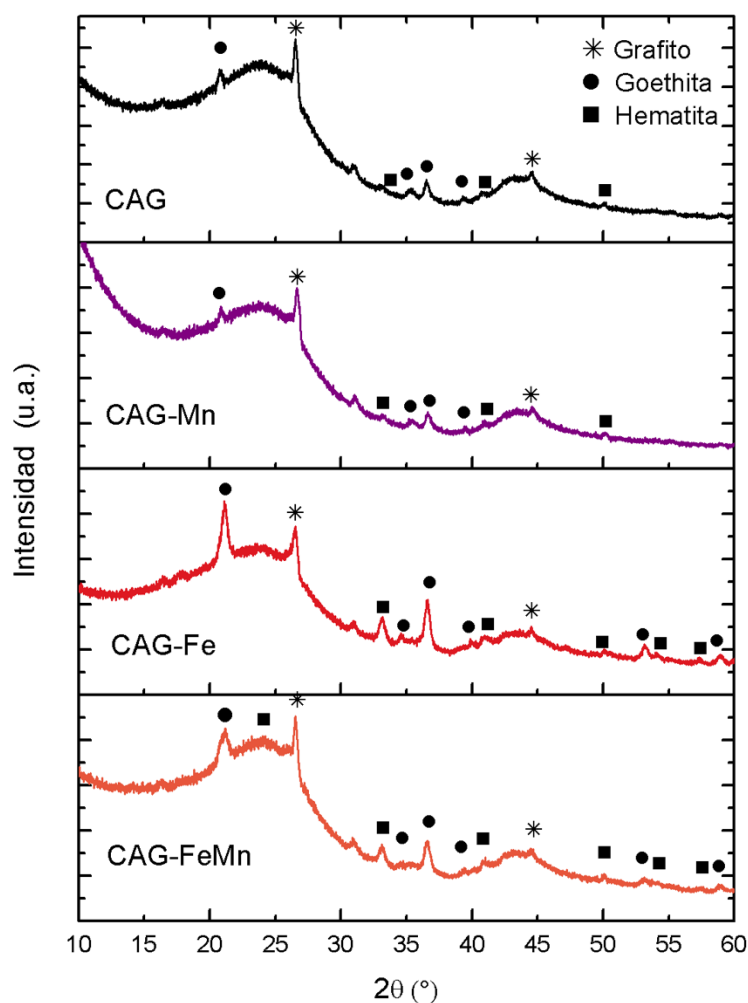


Figura 18. Patrones de difracción del carbón activado sin modificar y modificado a un tamaño de paso de 0.01° , tiempo en cada paso de 10 s y rango de 2θ de 10 a 60° .

En el patrón de difracción para CAG-FeMn, no se observó ninguna fase correspondiente a manganeso, por lo que puede indicarse que no tiene ninguna

relación con la formación de las fases cristalinas y que su concentración es mínima, por lo que no es posible detectarse mediante esta técnica, lo que corresponde con el contenido nulo de Mn de la sección 7.1.2.

7.1.6 Determinación de la morfología

Por medio de microscopía electrónica de barrido, se obtuvo información de la morfología de las fases cristalinas presentes en los materiales modificados por medio del proceso MH.

Los (oxi)hidróxidos de hierro, presentan diferentes fases cristalinas, siendo goethita y hematita las más estables termodinámicamente⁹⁷, cada estructura cristalina, puede presentar diversas morfologías, conocidas como hábitos cristalinos.

En la Figura 19, se puede observar las micrografías correspondientes a los materiales CAG-Mn, así como su correspondiente análisis elemental (EDS). Se puede ver que la morfología del material es muy similar a las que se encuentran reportadas para carbón activado⁸⁵, y el EDS no mostró ningún contenido de manganeso concordando con el análisis mediante Difracción de Rayos X y el contenido de manganeso.

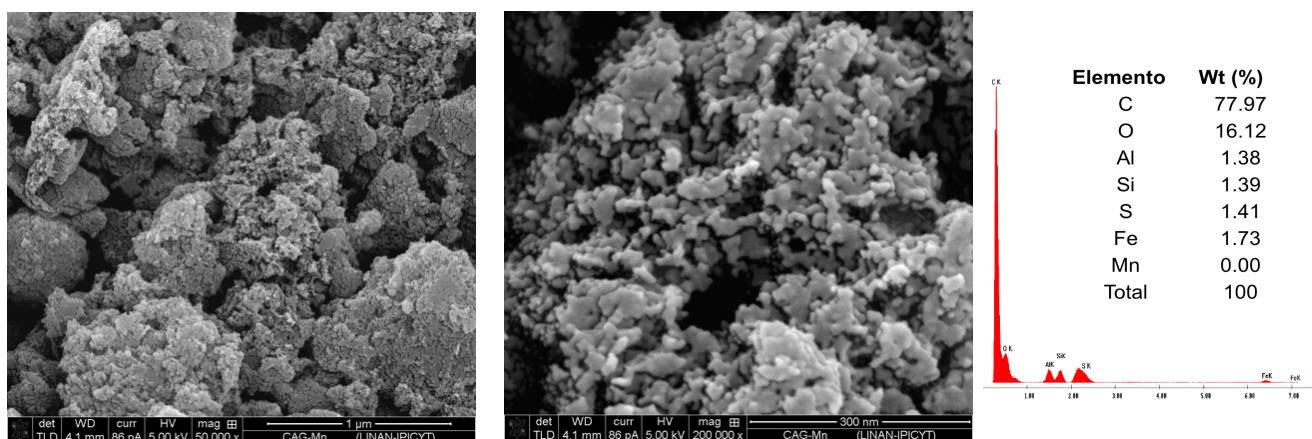


Figura 19. Imágenes MEB de la superficie de CAG-Mn a 50000X y 200000X, y EDS del mismo material.

Sin embargo, se puede observar que existen zonas en las cuales puede verse la formación de poros, lo que corresponde al análisis obtenido mediante fisisorción (Sección 7.1.1), al aumentar el porcentaje de microporos hasta en un 70.8 % en comparación con el carbón activado sin modificar, lo cual se ve reflejado directamente en el área del material. En este material, la presencia de Fe, Al y Si, se debe al origen bituminoso del material prístino.

La Figura 20, nos muestra las micrografías correspondientes al material CAG-Fe, así como su respectivo análisis elemental. En las micrografías se puede observar que existe una morfología diferente a la de un carbón activado sin modificar como en el caso anterior. La morfología presentada en este material en su mayoría son acículas, barras y romboedros característicos de las fases de goethita y hematita, siendo las fases identificadas previamente en DRX. El análisis elemental no muestra ningún contenido de manganeso y existe un aumento en el contenido de Fe (23.06 %), esto se debe a los (oxi)hidróxidos de hierro que fueron anclados en el carbón, los resultados de este análisis concuerdan con los resultados obtenidos mediante la digestión ácida, al presentar un aumento en el contenido de hierro del material. Se puede apreciar que el incremento en el área específica del material ($724 \text{ m}^2/\text{g}$ a $751 \text{ m}^2/\text{g}$), es atribuido a la presencia de las fases cristalinas que propiciaron la formación de poros en la estructura del material.

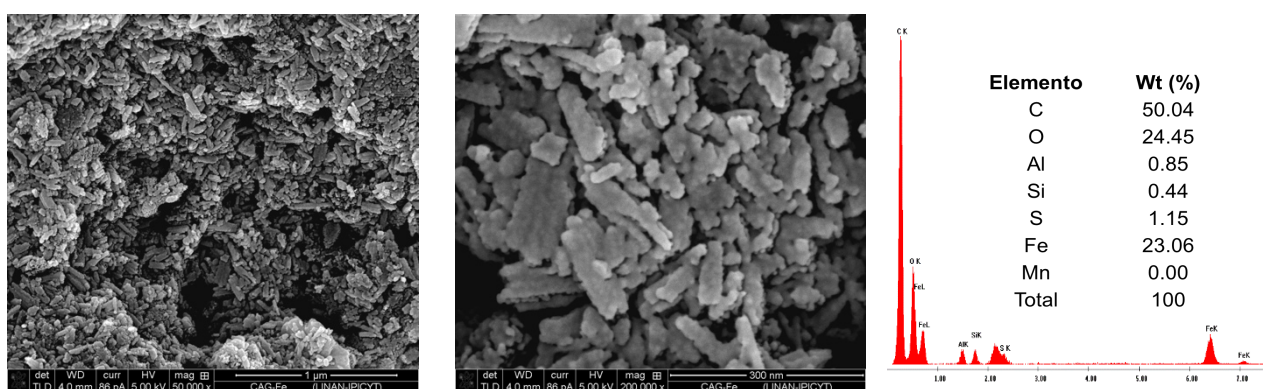


Figura 20. Imágenes MEB de la superficie de CAG-Fe a 50000X y 200000X, y EDS del mismo material.

La Figura 21, muestra la micrografía correspondiente al material CAG-FeMn con su respectivo análisis elemental. Existió un aumento en el contenido de O, esto puede

atribuirse al anclaje de los (oxi)hidróxidos de hierro, en comparación con el material CAG, así como un aumento en el contenido de hierro, correspondiente al análisis mediante digestión ácida y de igual manera no fue posible detectar manganeso. El contenido de hierro mediante el análisis por EDS, siguió la misma tendencia que mediante digestión ácida, al ser mayor para CAG-Fe. De acuerdo al análisis por DRX, se obtuvieron las mismas fases cristalinas que para CAG-Fe, pero diferentes morfologías como barras delgadas y acículas en algunas zonas. El aumento en el área específica para este material fue de 6.4 % en comparación con CAG, esto puede corroborarse en las micrografías, al poder observar la formación de poros a lo largo de la estructura del carbón activado debido al anclaje de los (oxi)hidróxidos de hierro.

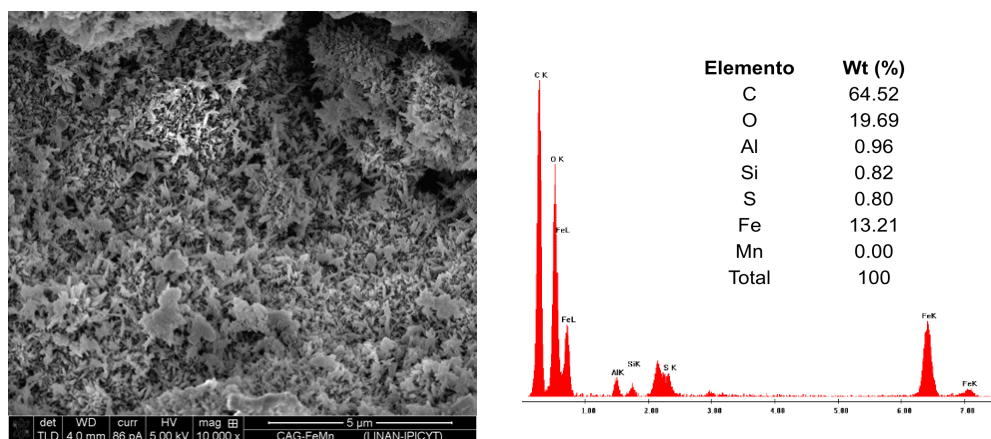


Figura 21. Imagen MEB de la superficie de CAG-FeMn a 10000X, y EDS del mismo material.

Los (oxi)hidróxidos de hierro presentan una estructura cristalina definida, que depende de varios factores, como son el arreglo de los iones, la saturación del sistema y de la presencia de iones externos¹⁰⁵. En la modificación de CAG-FeMn, el ion externo es el manganeso. El efecto del Mn en la morfología cristalina y disposición de los (oxi)hidróxidos de hierro puede observarse en las micrografías obtenidas para el material CAG-Fe y para CAG-FeMn, al poder observar las diferencias en las propiedades texturales de los carbones modificados.

En la Figura 22, para CAG-FeMn, se puede observar las diferentes morfologías obtenidas en forma de estrella, acículas y barras delgadas características de

goethita y romboedros, barras, estrellas y platos irregulares, características hematita. En la Figura a) se puede observar un hábito en forma de estrella que es característica de goethita y hematita, considerada como un gemelo epitaxial que consiste de hematita en el centro, con crecimientos aciculares de goethita¹⁰⁵, a su vez es posible observar acículas y barras delgadas características de goethita, así como platos irregulares, barras y romboedros característicos de hematita, mientras que en la Figura b) se observan acículas y barras delgadas, además de observar un fenómeno conocido como maclado, consecuencia de la formación de goethita a condiciones ácidas, este fenómeno es el crecimiento del cristal en el cual existen 2 o más secciones en las que cada una tiene una orientación diferente, pero se encuentran relacionadas de una manera geométrica particular y se da principalmente por la presencia de agentes externos en el sistema que actúan como reguladores en la morfología sin incorporarse a la estructura, como es el caso del manganeso al estar trabajando como ion externo¹⁰⁵.

El uso de agentes externos o aditivos en el proceso de síntesis de goethita y hematita es con la finalidad de alterar el crecimiento de los cristales, ya sea en longitud, ancho o espesor, de tal manera que la morfología es controlada. En la actualidad existen reportes de iones externos como Co y Mn que ejercen control en la morfología del crecimiento de cristales atribuido a un proceso de adsorción física (Ver sección 7.1.7), y de algunos otros iones externos como fosfatos, metales pesados, aminoácidos y algunos surfactantes^{105,132-135}.

Cornell y Giovanoli¹⁰⁹, estudiaron el efecto del Mn en la transformación de ferrihidrita, obteniendo que la presencia de Mn puede promover el efecto de maclado de goethita, obteniendo morfologías con ramificaciones y de estrella, principalmente. En la Figura 23, se puede observar una mayor amplificación de la Figura 22 a), en la cual se puede ver el tamaño de algunas nanopartículas de hierro que fue posible obtener mediante MEB, teniendo tamaños entre 8.2 y 15.1 nm.

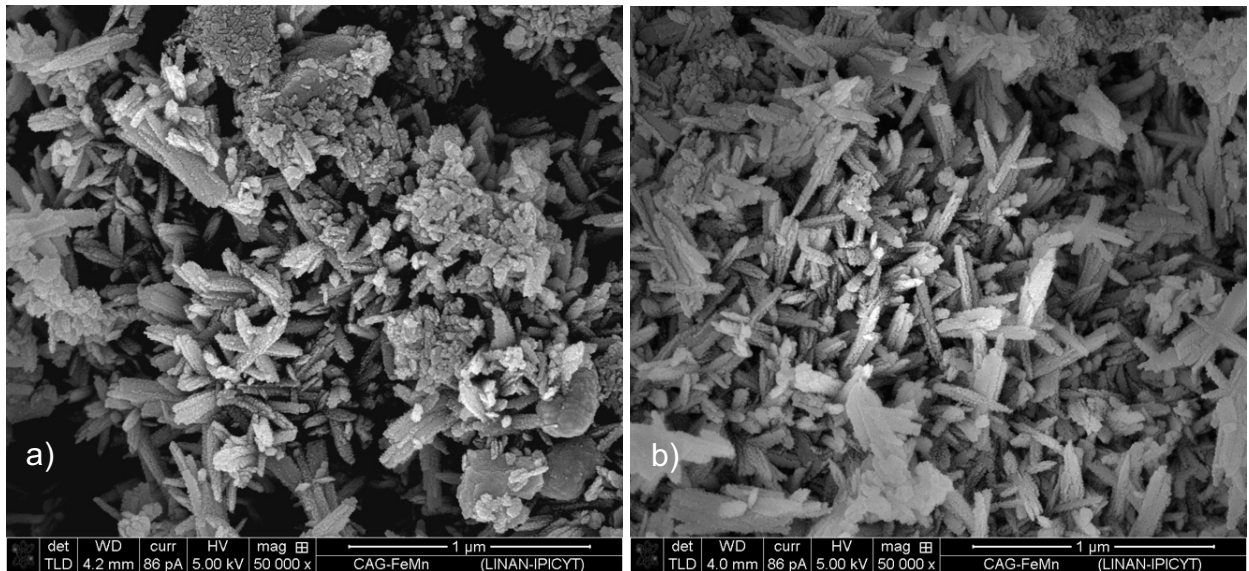


Figura 22. Imágenes MEB del material CAG-FeMn a 50000X de diferentes zonas: a) zona 1 y b) zona 2.

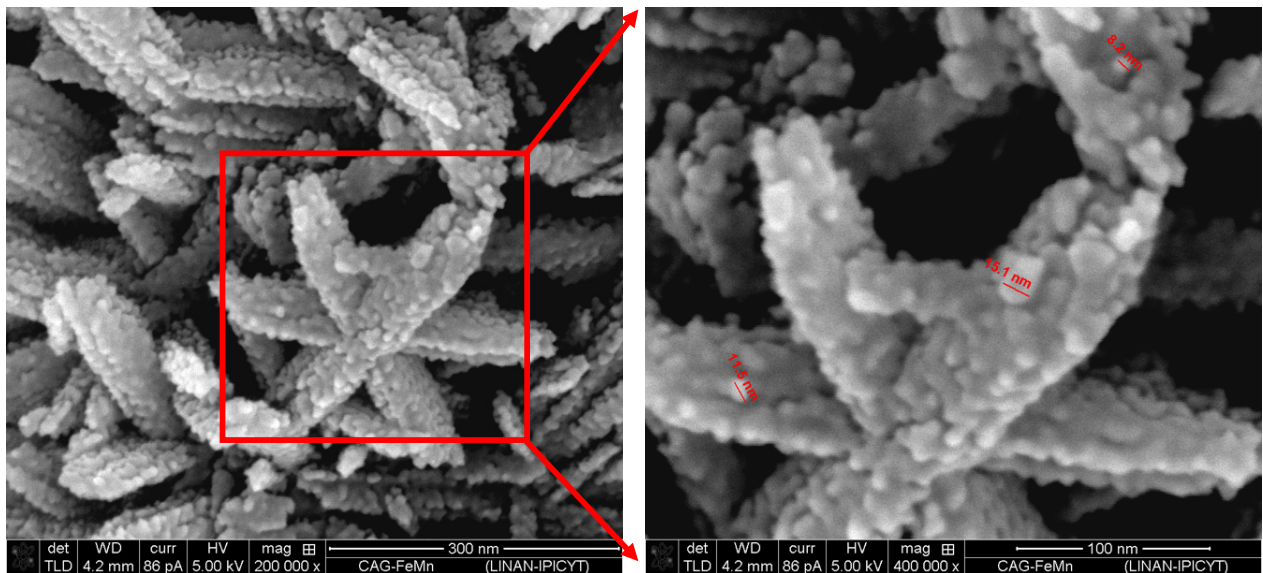


Figura 23. Imágenes MEB de CAG-FeMn, mostrando hábito cristalino en forma de estrella.

En la siguiente sección, se describe el posible mecanismo de anclaje de Fe en el carbón activado, así como el efecto del ion Mn.

7.1.7 Mecanismo de anclaje Fe en el carbón activado y efecto de Mn en la morfología de los (oxi)hidróxidos de Fe

Para poder llevar a cabo la descripción del mecanismo de anclaje de Fe, así como del posible efecto del Mn en la morfología de los (oxi)hidróxidos de hierro, es necesario definir conceptos como doble capa eléctrica y iones específicos.

Existen varios modelos que fueron desarrollados a lo largo del tiempo con la finalidad de describir interfaces sólido-líquido, entre los cuales se encuentra el modelo de la doble capa eléctrica desarrollada inicialmente por Helmholtz, y modificada por Gouy-Chapman, Stern y Graham, siendo este último el modelo descrito en este apartado⁹⁴. Los componentes de la doble capa eléctrica son la carga superficial junto con la capa de contraiones en una solución, en donde la carga superficial surge como resultado de la ionización de la superficie del sólido¹⁰⁹. Stern, combinó el modelo de Helmholtz con el modelo de Gouy-Chapman tomando en cuenta las regiones que ambos modelos describen, que son la capa de Helmholtz o Stern y la capa difusa¹³⁶, definiendo la zona más cerca de la superficie como plano interior de Helmholtz y la zona externa como plano exterior de Helmholtz. Los iones que se encuentran solvatados o hidratados, como el caso de Fe y Mn, son capaces de acercarse únicamente al plano exterior en donde solo se encuentran como iones indiferentes, mientras que los iones que no se encuentran con la primera capa de solvatación completa, actúan como iones específicos pudiendo entrar hasta el plano interior (Ver Figura 24)¹³⁷.

La formación de óxidos de hierro en la superficie del carbón activado se encuentra descrita mediante el proceso de nucleación, el cual consiste en que un núcleo actúa como plantilla para el crecimiento de cristales mediante una serie de procesos atómicos o moleculares en el cual los átomos o moléculas de la fase reactiva se re-arreglan en un clúster, dicho clúster es definido como el núcleo^{138,139}, para el caso de estudio, se tiene que la superficie del carbón activado CAG (F400) presentó un punto de carga cero de 7.10 con mayor densidad grupos superficiales carboxílicos y fenólicos (Ver sección 7.1.4), estos grupos se encuentran protonados como consecuencia de las condiciones ácidas en las que estaba la solución reactiva en

conjunto con el carbón activado (pH=2) antes de la síntesis MH, asignando una carga superficial positiva al carbón activado, FeSO_4 y MnSO_4 actúan como iones específicos y se ubican en el plano interior de Helmholtz, mientras que Mn y Fe actúan como iones indiferentes al tener la capa de solvatación completa como se puede observar en la Figura 25 antes del proceso de MH, acercándose solamente al plano exterior^{106,137}.

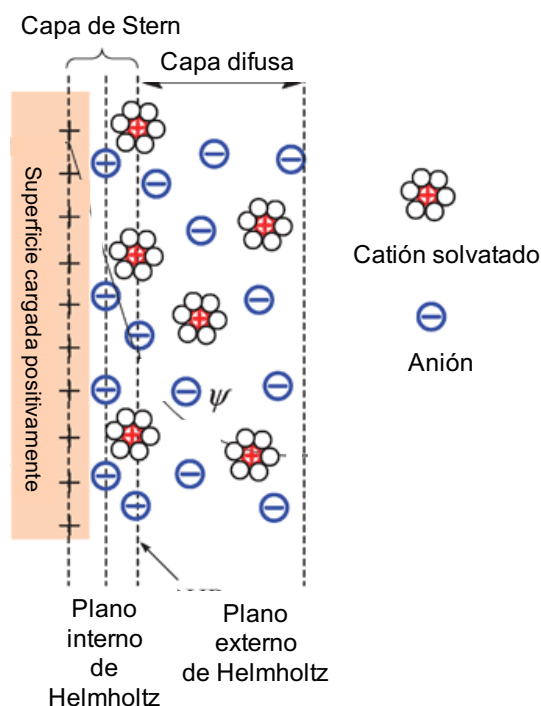


Figura 24. Representación del modelo de la doble capa eléctrica de Stern-Graham¹⁴⁰.

Los iones de hierro en solución forman un ion hexahidratado (formación de aqua-compuesto de coordinación), que depende del estado de oxidación, así como del pH al cual se lleva a cabo la reacción de hidroxilación. Los aqua-compuestos de coordinación son inestables en solución, por lo que tienden a condensar rápidamente mediante el proceso conocido como olación, el cual consiste en la eliminación de moléculas de agua para formar puentes hidroxilo (Ver sección 2.4.2.1)¹³⁸.

Una vez que se lleva a cabo la neutralización de los acuocomplejos, se forman hidroxicomplejos neutros mediante el proceso de condensación llamados hidróxidos

$M(OH)_z$, conocidos por ser poco estables y su deshidratación genera (oxi)hidróxidos $MO_x(OH)_{z-2x}$ llevándose a cabo mediante oxalación. La estabilidad del hidróxido se debe a la carga de las moléculas de agua en el hidróxido, por ejemplo, la carga que presenta el agua en el $Mn(OH)_2$ es de -0.06, para $Fe(OH)_2$ es de -0.01 y para $Fe(OH)_3$ es de 0.07, teniendo en cuenta que si $\delta(H_2O) < 0$ en el hidróxido, los hidroxiligantes (H_2O y OH^-) son muy negativos y por lo tanto son débilmente polarizables por cationes para formar agua, mientras que si $\delta(H_2O)$ en el hidróxido es mayor que 0, como en el caso de Fe^{3+} , los hidroxiligantes son altamente polarizados por cationes y se formará un (oxi)hidróxido⁹⁷, esto implica que el ion Mn^{2+} , al tener una $\delta(H_2O)$ menor a 0 será estable, mientras que el ion Fe^{3+} será inestable al tener una carga parcial mayor a 0 ($\delta(H_2O) = +0.07$), lo que permitirá que el oxígeno de los hidroxiligantes se una mediante un enlace covalente al catión formando un compuesto de coordinación polarizado como se muestra en la Figura 26. De manera general, la condensación ocurre solamente cuando la carga parcial del catión en el precursor es igual o mayor que 0.3. Usualmente, los elementos metálicos con valencia 2+, precipitan en forma de hidróxidos, y los que presentan valencia de 3+, precipitan en forma de (oxi)hidróxidos⁹⁷.

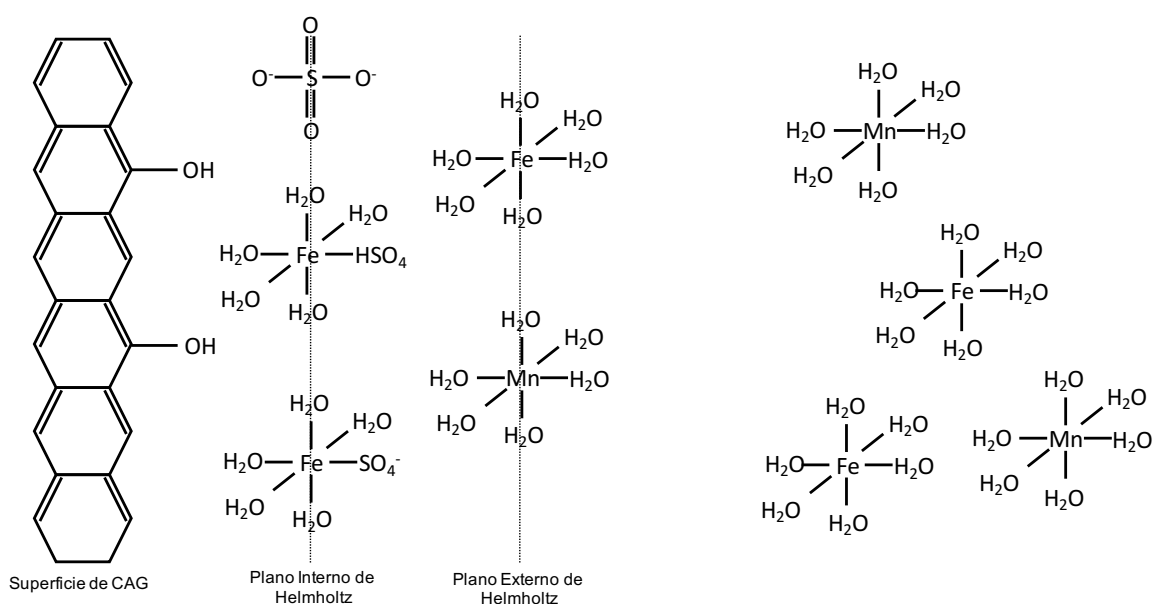


Figura 25. Grupos oxigenados del carbón activado en presencia de los iones Fe y Mn.

El dipolo que se genera en los compuestos de coordinación de hierro con ligantes hidroxilo, permite que exista un acercamiento entre ellos mediante atracciones electrostáticas, condensando rápidamente debido a la reactividad que presentan los complejos de hierro, haciendo difícil parar el proceso a nivel molecular¹⁴¹. Debido a esto, varios autores reportan la adición de agentes externos con la finalidad de tener control sobre el crecimiento de los (oxi)hidróxidos de hierro, sin tener aún clara la explicación sobre el posible mecanismo o efecto que tienen estos en el crecimiento del cristal.

Debido a la presencia del dipolo del complejo de hierro y a la carga parcial negativa que presenta el ion Mn en solución, es posible tener una atracción del tipo electrostática entre la carga parcial positiva presente en el complejo de hierro y la carga de los hidróxidos de Mn, de tal manera que se ve favorecido el crecimiento del cristal en un solo sentido, impidiendo el crecimiento del cristal en otros planos, al tener repulsiones por las cargas de los complejos (Figura 27), los hidróxidos de manganeso, solo son fisisorbidos sobre los cristales de hierro, y son removidos fácilmente mediante los lavados del material con agua desionizada, lo que concuerda con los análisis mediante difracción de rayos X, al no detectar la presencia de Mn.

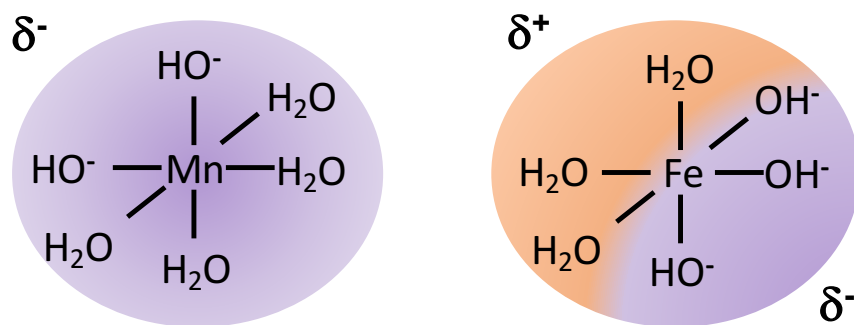


Figura 26. Cargas parciales de hierro y manganeso¹⁰⁶.

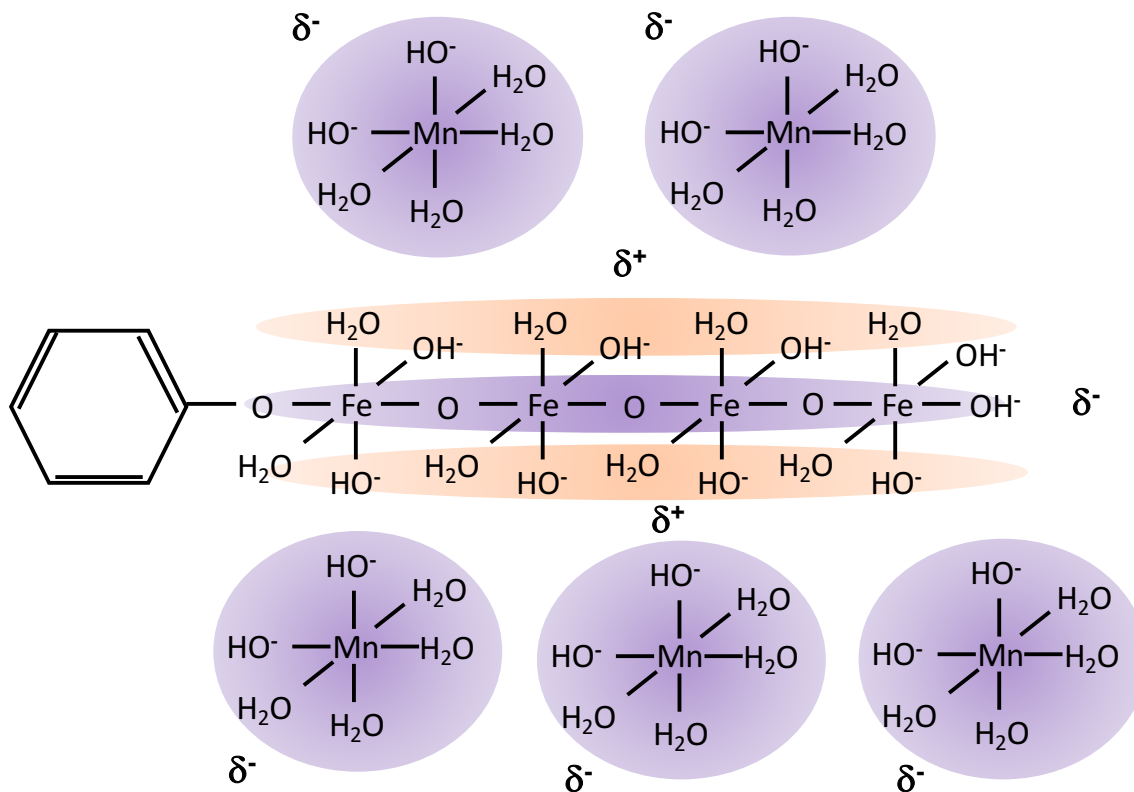


Figura 27. Ataque nucleófilo en el proceso de oxolación y efecto del ion Mn¹⁰⁶.

7.2 Experimentos de adsorción

7.2.1 Isotermas de adsorción

Se llevaron a cabo estudios de adsorción de manera individual, los datos de equilibrio de adsorción de las moléculas DBT, DMDBT, I y Q, se ajustaron mediante los modelos de Langmuir y Freundlich, siendo los más reportados en la literatura¹⁴², mediante el software STATISTICA.

De manera general, los datos experimentales ajustaron mejor al modelo de Langmuir (Tabla 10) para los 4 contaminantes en los 4 materiales empleados. Las Figuras 28, 29, 30 y 31 muestran las isotermas de adsorción de los 4 contaminantes usando como material adsorbente los carbones activados modificados y sin

modificar. Los parámetros óptimos correspondientes a Langmuir para todos los datos experimentales, se muestran en la Tabla 10. El proceso de adsorción de moléculas orgánicas en carbón activado depende principalmente de las propiedades texturales del carbón y su química superficial, pero también de las características de las moléculas como el peso molecular y tamaño de la molécula^{143,144}. La capacidad de adsorción de las moléculas para todos los materiales fue aumentando en el siguiente orden: I > Q > DMDBT > DBT.

En la Figura 28, se observa la isoterma de adsorción de DBT para los 4 materiales empleados. El CAG mostró una capacidad máxima de adsorción de 0.136 mmol/g, esto se puede atribuir a que el DBT se adsorbe en la superficie del CAG mediante interacciones π - π . Por otro lado, el CAG-Mn y CAG-FeMn mostraron una capacidad de adsorción de con 0.155 y 0.150 mmol/g, respectivamente. Se puede observar que no existe una gran diferencia significativa entre ambos materiales modificados. Sin embargo, los materiales modificados presentaron un aumento en su capacidad de adsorción de DBT del 11.5 % aproximadamente con respecto al CAG sin modificar. Lo anterior puede estar atribuido al método de síntesis de los materiales (técnica MH), la cual puede mejorar la capacidad de adsorción de DBT como consecuencia del aumento en el volumen de microporos (70.8 y 59 % para CAG-Mn y CAG-FeMn, respectivamente) y por ende al aumento en el área específica (13.9 y 6.4 % para CAG-Mn y CAG-FeMn, respectivamente). En este caso, la capacidad total de adsorción se encuentra relacionada directamente con el volumen de poros, considerando que el diámetro de la molécula de DBT es de 0.554 nm¹⁴⁵. Por lo tanto, puede acceder fácilmente a los microporos que se encuentran en el material.

En la Figura 29, se observa las isotermas de adsorción para DMDBT, para esta molécula, podemos ver que, si existe una diferencia más clara en el desempeño de los 4 materiales. El material que presentó mayor capacidad de adsorción fue CAG-FeMn con 0.391 mmol/g, aumentando hasta un 14.3 % en comparación con CAG, esto puede ser atribuido al aumento de su área específica para este material, así como a la disponibilidad de los sitios activos presentes en CAG-FeMn y a los grupos metilo presentes en la molécula. Dichos grupos pueden donarle electrones al anillo

tiofénico, aumentando la fuerza de dispersión de manera paralela a la superficie del carbón activado⁶, además al tener un diámetro de 0.597 nm¹⁴⁶, le es posible acceder a los microporos presentes en el material. Comparando ambas moléculas, existió una mayor capacidad de remoción de DMDBT que de DBT, estos resultados de adsorción, concuerdan con la literatura, al adsorber más 4,6-dimetildibenzotiofeno que dibenzotiofeno^{76,104,146,147}.

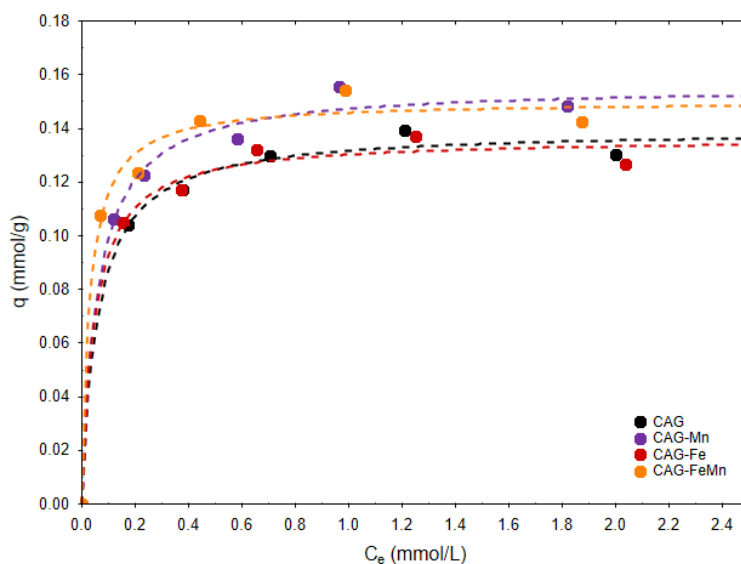


Figura 28. Isotherma de adsorción de dibenzotiofeno de los carbonos activados modificados y sin modificar a 25 °C y 110 min⁻¹. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

Por otro lado, la capacidad de adsorción total de azufre fue de 0.541 mmol/g (17.31 mg-S/g-ads) con el material CAG-FeMn, teniendo un aumento de hasta 12.4% respecto a CAG con una capacidad de adsorción total de azufre de 0.481 mmol/g (15.39 mg-S/g-ads), mientras que CAG-Mn aumenta solo un 2.9% y CAG-Fe presenta una disminución de 7.4 % en su capacidad de adsorción total de azufre. Se puede observar que el material CAG-Fe, presentó una menor capacidad de adsorción para ambas moléculas a pesar de que presentó mayor contenido de hierro, esto puede ser atribuido a que existe una aglomeración de nanopartículas de hierro por lo que no es posible que las moléculas accedan a los sitios activos disponibles (Ver Figura 20), en cambio, el CAG-FeMn, al presentar un mayor

aumento de área, puede indicar que la partículas de hierro no se aglomeran en la superficie del material, permitiendo que los adsorbatos accedan a los sitios activos y difundan a través de los poros del material.

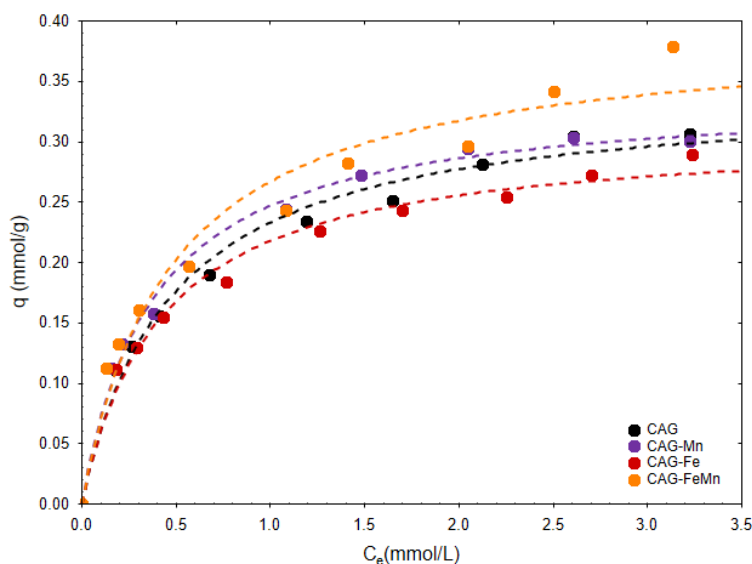


Figura 29. Isoterma de adsorción de 4,6-dimetildibenzotiofeno de los carbones activados modificados y sin modificar a 25 °C y 110 min⁻¹. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

La Figura 30, muestra las isotermas de adsorción de Indol a 25°C, en la cual se puede observar que los materiales CAG-Fe, CAG-Mn y CAG-FeMn presentan un aumento en la capacidad de adsorción del Indol con respecto al CAG del 52.6, 51.1 y 49.3 %, respectivamente. Se puede observar que la modificación del CAG mediante la técnica MH, propició un aumento en la capacidad de adsorción de indol. La síntesis de materiales mediante esta técnica ayudo a mejorar las propiedades texturales de los materiales de tal manera que se vio mejorada la capacidad de adsorción de esta molécula. De igual modo, el aumento en los grupos oxigenados ácidos como carboxílicos y fenólicos en los 3 materiales modificados, propiciaron un aumento en la capacidad de adsorción de indol, al ser un compuesto neutro, le es posible tener interacciones con grupos ácidos y con grupos básicos presentes en la superficie del carbón activado, así como el aumento en el volumen de poro y el área específica, y la morfología cristalina obtenida por la presencia de Fe. En la

Figura 31, se observan las isoterma de adsorción de Quinolina a 25 °C. La máxima capacidad de adsorción corresponde para CAG-FeMn con 0.756 mmol/g, aumentando hasta en un 22.7 % respecto a CAG.

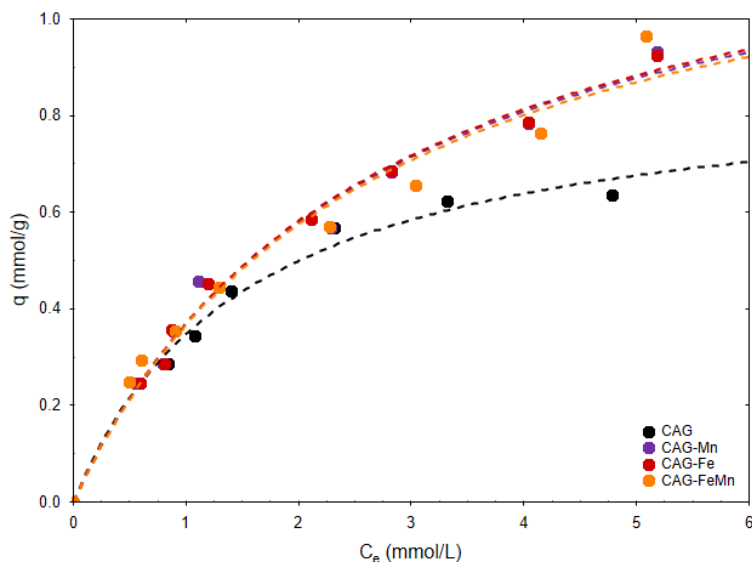


Figura 30. Isotherma de adsorción de indol de los carbones activados modificados y sin modificar a 25 °C y 110 min⁻¹. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

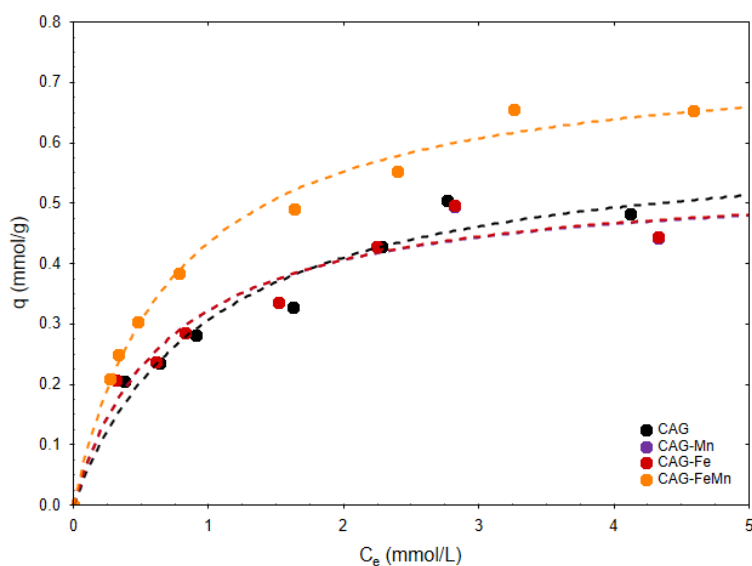


Figura 31. Isotherma de adsorción de quinolina de los carbones activados modificados y sin modificar a 25 °C y 110 min⁻¹. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

Existe una mayor capacidad de adsorción de indol que de quinolina, de igual manera, estos estudios concuerdan con resultados obtenidos en la literatura ¹⁰, esto posiblemente sea atribuido a los mecanismos de adsorción de las moléculas (Ver sección 7.2.4). La capacidad de adsorción total de N para los 4 materiales, presentó el siguiente orden: CAG-FeMn > CAG-Fe > CAG-Mn > CAG, obteniendo un aumento de un 41.2 % en la capacidad de adsorción con el material CAG-FeMn, mientras que para los materiales CAG-Mn y CAG-Fe se tiene un aumento de 28 % y 29 %, respectivamente, por lo que se puede decir que la disposición de los sitios activos, es un factor importante en la adsorción de estas moléculas, ya que como se puede ver en las Figuras 22 y 23, CAG-FeMn, presenta una morfología que le permite a las moléculas acceder a los sitios activos del material.

Como puede notarse, el material que tuvo un mejor desempeño para remover compuestos azufrados y nitrogenados, fue CAG-FeMn, aumentando hasta un 12.47 y 38.44 % para S y N, respectivamente. Esto puede ser atribuido principalmente a la morfología cristalina que presentó el material, al tener una mayor concentración de sitios activos disponibles, además, es importante considerar que el área específica presentó un aumento de 6.4 %, y el contenido de hierro hasta un 186 % teniendo una influencia en la capacidad de adsorción de las moléculas. Por otra parte, a pesar de que CAG-Fe y CAG-FeMn presentan un pH_{PCC} muy similar, la capacidad de adsorción fue diferente. Lo anterior atribuido a las diferencias en el área específica, siendo mayor para CAG-FeMn (Ver Tabla 6), así como a la distribución y morfología cristalina de las nanopartículas de Fe.

Respecto a CAG-Mn, a pesar de presentar una mayor área específica, muestra una morfología característica de un carbón activado, y su contenido de Fe se vio disminuido por las condiciones ácidas presentes durante la síntesis. Esto indica que el contenido de Fe en los materiales, juega un rol fundamental en el proceso de adsorción, en términos generales, los materiales que tuvieron una mayor capacidad de adsorción, fueron aquellos que se modificaron con hierro, debido a que los (oxi)hidróxidos de hierro en su estructura tienen grupos oxigenados que promueven la adsorción de las 4 moléculas contaminantes, además de contribuir a una

morfología que propicia un aumento en el volumen de poro y por lo tanto en el área específica de los materiales.

Tabla 10. Parámetros del modelo de Langmuir para las isotermas de adsorción de los 4 contaminantes.

Material y contaminante	Contaminante	q_{\max} (mmol/g)	b (L/mmol)	R^2
CAG	DBT	0.139	16.577	0.994
CAG-Mn		0.155	17.313	0.992
CAG-Fe		0.136	21.154	0.991
CAG-FeMn		0.150	33.659	0.989
CAG	DMDBT	0.342	2.132	0.985
CAG-Mn		0.340	2.645	0.992
CAG-Fe		0.309	2.387	0.987
CAG-FeMn		0.391	2.141	0.962
CAG	I	0.885	0.647	0.987
CAG-Mn		1.338	0.381	0.984
CAG-Fe		1.351	0.377	0.993
CAG-FeMn		1.322	0.383	0.971
CAG	Q	0.616	0.993	0.962
CAG-Mn		0.546	1.440	0.958
CAG-Fe		0.548	1.428	0.957
CAG-FeMn		0.756	1.352	0.991

7.2.2 Cinéticas de adsorción

Se llevaron a cabo estudios de cinética de adsorción con el fin de evaluar la velocidad de adsorción de DBT, DMDBT, I y Q en los 4 materiales, esto además permitió determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio para cada uno de los contaminantes. En las Figuras 32 a 35, se muestran los resultados obtenidos,

los cuales presentan la razón entre la concentración en el equilibrio y la concentración inicial. La cinética de adsorción para las 4 moléculas, alcanza el equilibrio entre 12 y 17 horas para los 4 adsorbatos. Es importante considerar que los materiales empleados en el proceso de adsorción, cuentan con un elevado porcentaje de microporos (entre 47 y 50 % del volumen total), lo cual influye directamente en las cinéticas de adsorción, ya que pueden existir problemas difusionales de los adsorbatos.

En la Figura 32, se pueden observar las cinéticas de adsorción para DBT para los materiales CAG, CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn. El carbón activado comercial, removió hasta un 46 % de la concentración inicial de DBT en las primeras dos horas, mientras que CAG-FeMn removió hasta un 50 %, CAG-Mn un 26 % y CAG-Fe un 60 % en el mismo tiempo. Las mayores velocidades de adsorción para CAG y CAG-FeMn se dan en las primeras dos horas, mientras que para CAG-Mn es de 4 horas y para CAG-Fe es de una hora, estos cambios en las velocidades de adsorción pueden ser atribuidos a las diferentes morfologías presentes en los materiales (Ver Figuras 19, 20 y 22) y a la disposición de los sitios activos.

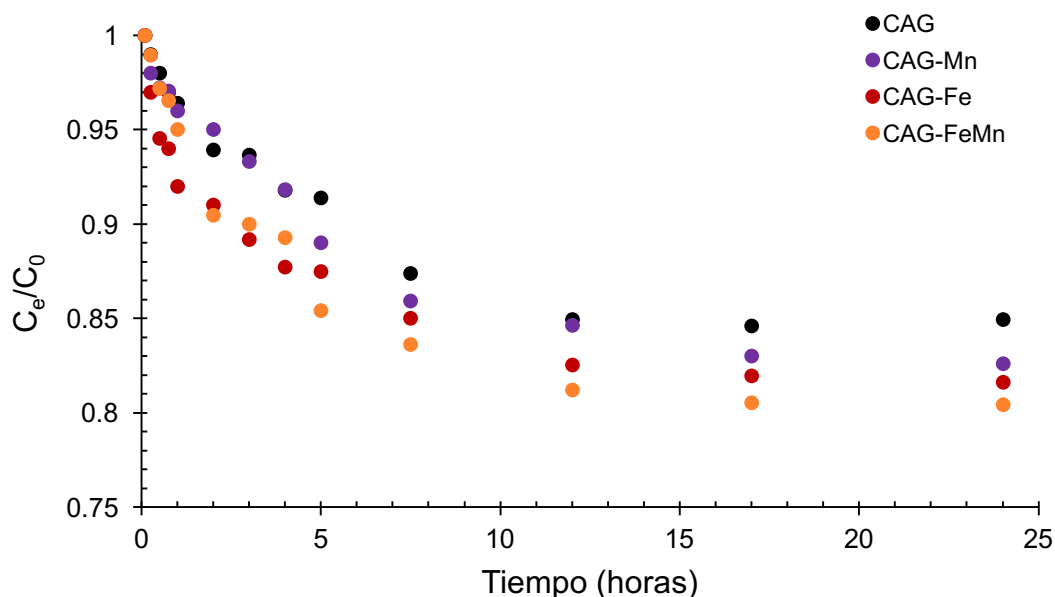


Figura 32. Cinética de adsorción de dibenzotiofeno de los carbonos activados modificados y sin modificar con una concentración inicial de 100 mg-S/L a 25 °C y 110 min⁻¹.

En la Figura 33, se aprecia la cinética de adsorción para DMDBT con los 4 materiales, se puede ver que el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio es de 12 horas. Para esta molécula, las mayores velocidades de adsorción se alcanzan en la primera hora, atribuido principalmente a la porosidad de los materiales, obteniendo una remoción de hasta 54 % para CAG, 33 % para CAG-Mn, 43 % para CAG-Fe y 26 % para CAG-FeMn.

Al realizar la comparación con respecto de las 2 moléculas, las cinéticas de DMDBT son más rápidas comparadas con las de DBT, esto puede deberse a que en un inicio la molécula de DMDBT puede acceder libremente por los poros de los materiales y al tener dos grupos metilo en su estructura que le confieren una mayor densidad electrónica a los anillos tiofénicos, presentando una mayor interacción con las láminas gráficas en comparación con DBT.

En la Figura 34, se muestra la cinética para Indol, en la que se puede ver que las mayores velocidades de adsorción se dan en la primera hora para los 4 materiales, obteniendo porcentajes de remoción de 46, 45, 37 y 42 % para CAG, CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn, respectivamente. Para los 4 materiales, el tiempo de equilibrio se alcanza aproximadamente a las 12 horas. La cinética de adsorción de Quinolina, se observa en la Figura 35, se puede ver que el tiempo de equilibrio para los 4 materiales es de 12 horas y las mayores velocidades de adsorción se dan en las primeras 2 horas. El carbón activado sin modificar, alcanzó una remoción de 65 %, mientras que los materiales modificados CAG-Mn, CAG-Fe y CAG-FeMn presentaron una remoción de 70, 72 y 54 %, respectivamente.

Comparando ambas moléculas, se puede ver que las velocidades de remoción son mayores para Indol con los 4 materiales, lo que puede deberse a que es un compuesto neutro que puede tener interacciones con grupos funcionales ácidos y básicos, mientras que la quinolina al ser una molécula básica, solo puede presentar interacciones con grupos funcionales ácidos, lo que reduce su velocidad de remoción.

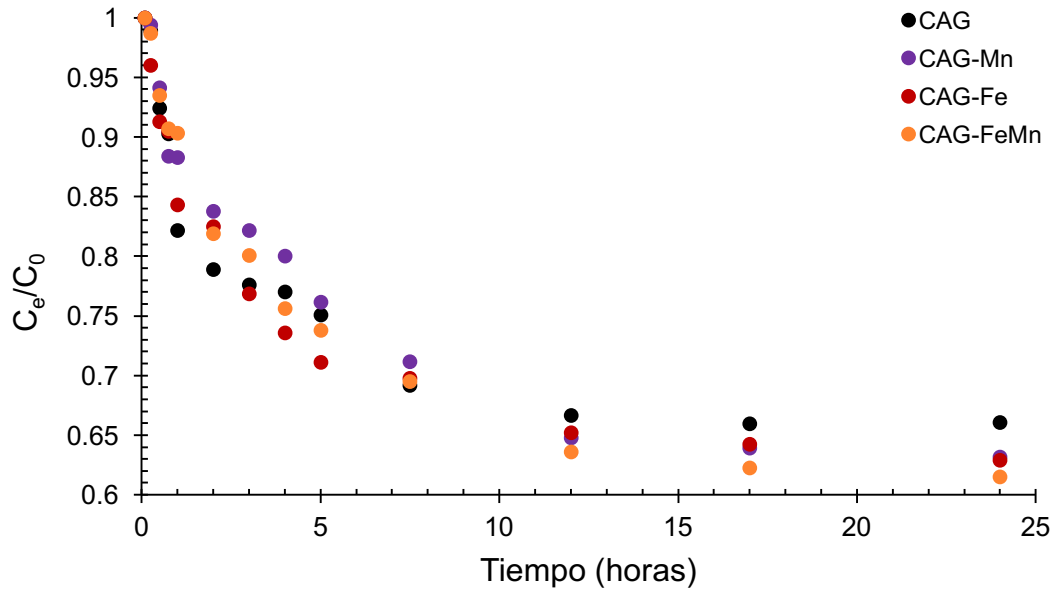


Figura 33. Cinética de adsorción de 4,6-dimetildibenzotiofeno de los carbones activados modificados y sin modificar con una concentración inicial de 100 mg-S/L a 25 °C y 110 min^{-1} .

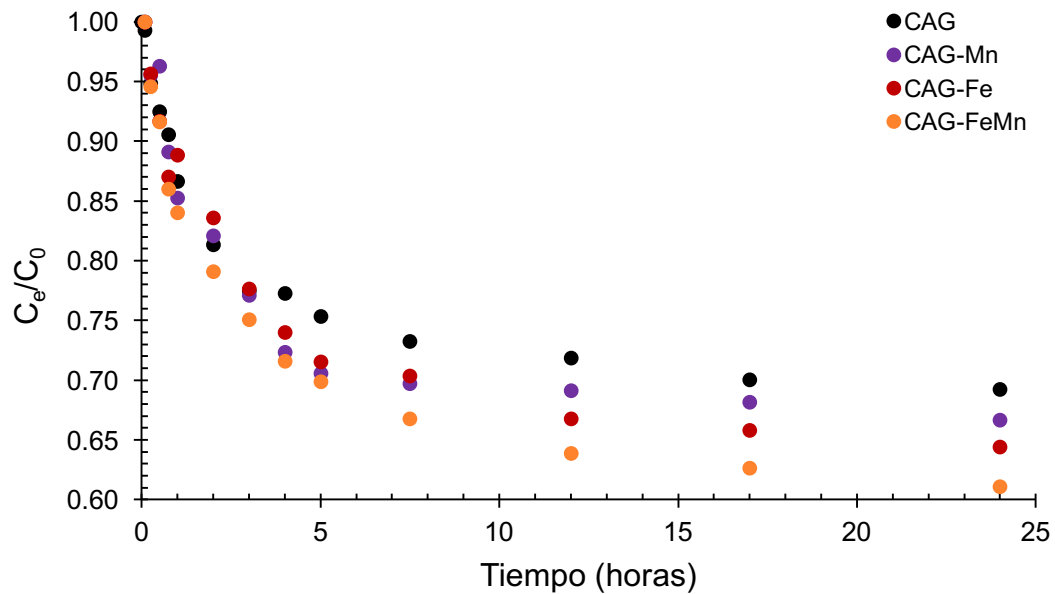


Figura 34. Cinética de adsorción de indol de los carbones activados modificados y sin modificar con una concentración inicial de 100 mg-N/L a 25 °C y 110 min^{-1} .

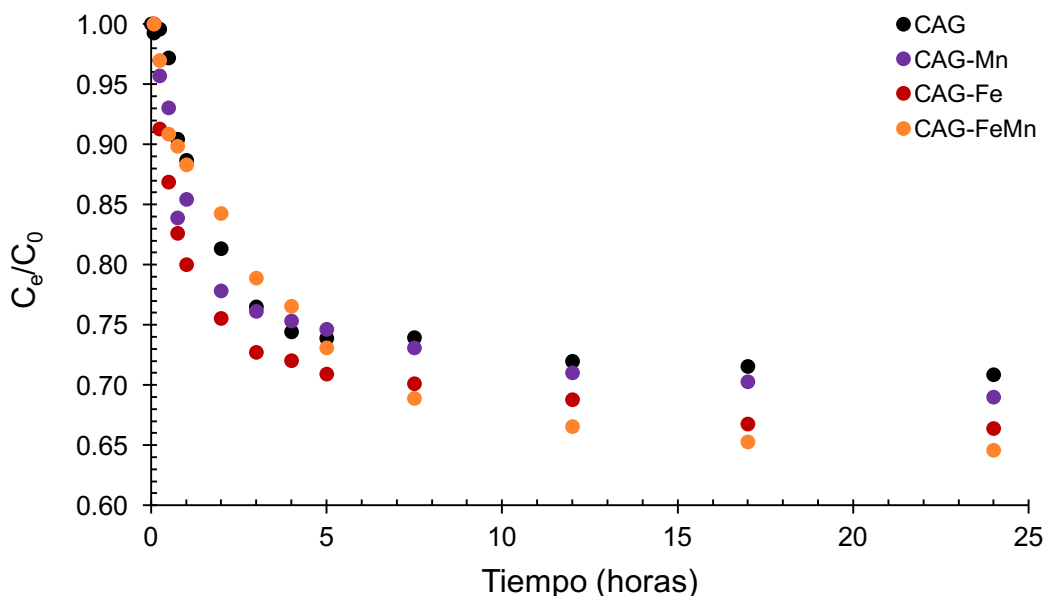


Figura 35. Cinética de adsorción de quinolina de los carbones activados modificados y sin modificar con una concentración inicial de 100 mg-N/L a 25 °C y 110 min⁻¹.

De manera general, para las 4 moléculas, transcurrida la primera hora, la velocidad de remoción se vio disminuida lo cual se atribuye a problemas de difusión intraparticular al existir bloqueo de poros por las mismas moléculas, sin embargo, una vez alcanzado el equilibrio, el material que presentó un mayor porcentaje de remoción fue CAG-FeMn para las 4 moléculas contaminantes.

7.2.3 Columnas de adsorción

Los materiales que fueron estudiados en columnas de lecho empacado fueron CAG y CAG-FeMn, este último debido a que presentó la mayor capacidad de adsorción de S y N. En la Figura 36 y 37, se muestran las curvas de ruptura para las 4 moléculas estudiadas, reportadas en Volúmenes de Cama (VC), siendo un VC 0.77 mL. El flujo tratado fue de 0.1 mL/min, y se empleó una masa de 0.41 gramos de material adsorbente. La configuración de la columna puede verse en la Figura 36.

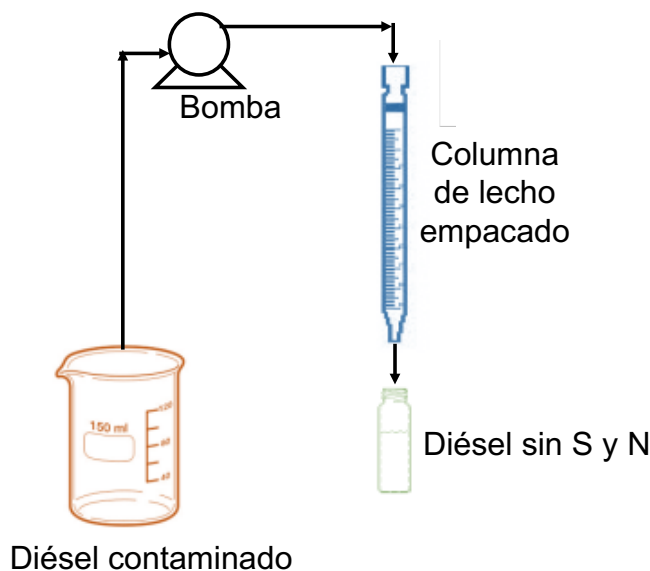


Figura 36. Configuración de la columna de adsorción.

Se llevó a cabo el cálculo de selectividades para las 4 moléculas con CAG y CAG-FeMn, tomando como compuesto de referencia al dibenzotiofeno, debido a que fue la primera molécula en presentar una ruptura, mediante la siguiente ecuación 6.

En la Tabla 11, se reportan las capacidades de adsorción, así como las selectividades correspondientes calculadas al momento de la ruptura y en el punto máximo de adsorción. De acuerdo con los factores de selectividad, el orden para ambos materiales fue: $I > Q > \text{DMDBT} > \text{DBT}$, esto se debe principalmente a los mecanismos de adsorción para cada una de las moléculas (Ver sección 7.2.4).

Se obtuvo un EBCT de 7.70 minutos para ambas columnas debido a que se trabajaron a las mismas condiciones, este EBCT se encuentra en el rango de operación de columnas de lecho empacado con carbón activado granular (5-30 minutos)⁷⁵.

Las curvas de ruptura para CAG (Figura 36), presentan un punto inicial de ruptura a los 8 VC para DBT y de 10 VC para DMDBT, I y Q. El punto inicial de ruptura para CAG-FeMn (Figura 37), es de 8, 27, 37 y 25 VC para DBT, DMDBT, I, y Q, respectivamente. Esto nos indica que el material modificado con Fe y Mn, presenta un mucho mejor desempeño y capacidad de adsorción de las 4 moléculas

contaminantes. Comparando el material CAG-FeMn con el CAG, podemos observar que el material sintetizado en presencia de Mn es capaz de tratar hasta 4 veces más el diésel modelo.

Las diferencias en el punto de ruptura, se deben principalmente a las propiedades texturales de los materiales, ya que ambas columnas se trabajaron bajo las mismas condiciones, por lo que el aumento en volumen de poro, así como en el área específica (Tabla 6), el aumento en los grupos oxigenados ácidos (Tabla 9) y la presencia de las fases cristalinas (Sección 7.1.6), son factores importantes en el proceso de adsorción de estas moléculas. Debido a que se trabajó con concentraciones equimolares para las 4 moléculas, es posible establecer una comparación entre las capacidades de adsorción. Se puede observar que el CAG-FeMn, presenta una mayor capacidad de adsorción de Indol, como se discutirá en la sección 7.2.4. Para ambos materiales, las moléculas nitrogenadas, Indol y Quinolina, son más afin a los adsorbentes, lo cual se corrobora con los factores de selectividad, siendo el orden decreciente: I > Q > DMDBT > DBT. Estos resultados coinciden con el estudio realizado por Kim y colaboradores ¹⁷, quienes reportaron capacidades de adsorción de 0.508 y 1.311 mmol/g para S y N, respectivamente. En nuestro estudio, con el material CAG-FeMn las capacidades fueron 0.745 y 2.618 mmol/g para S y N, respectivamente.

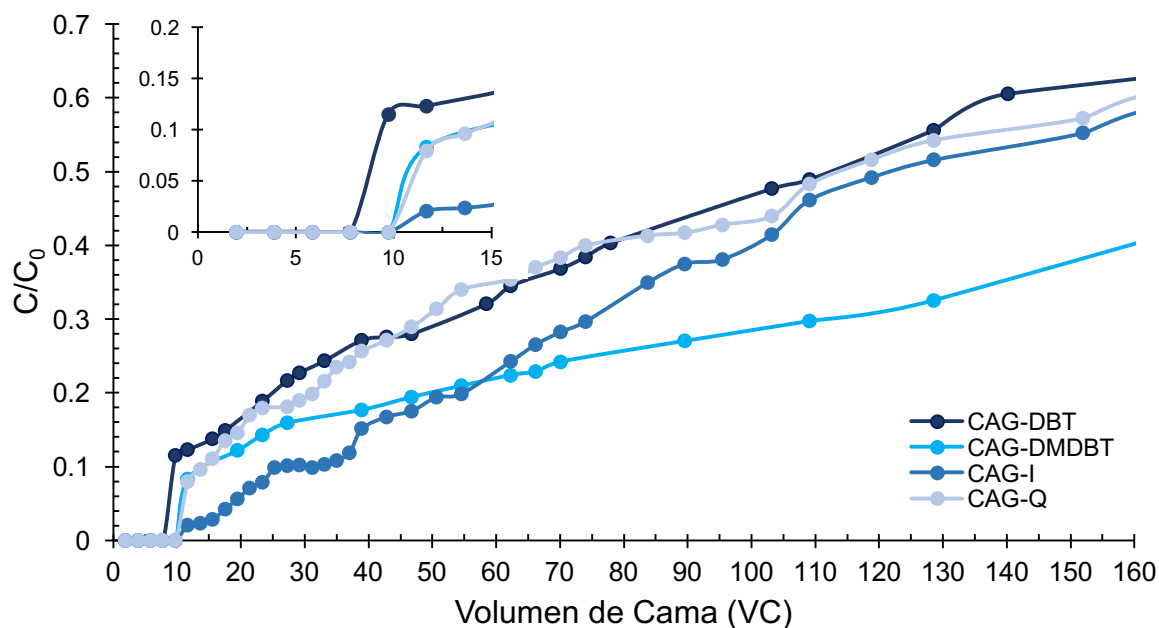


Figura 37. Curvas de ruptura para DBT, DMDBT, I y Q con CAG a 25 °C, EBCT = 7.7 min y una concentración equimolar inicial de 2.71×10^{-4} mol/L.

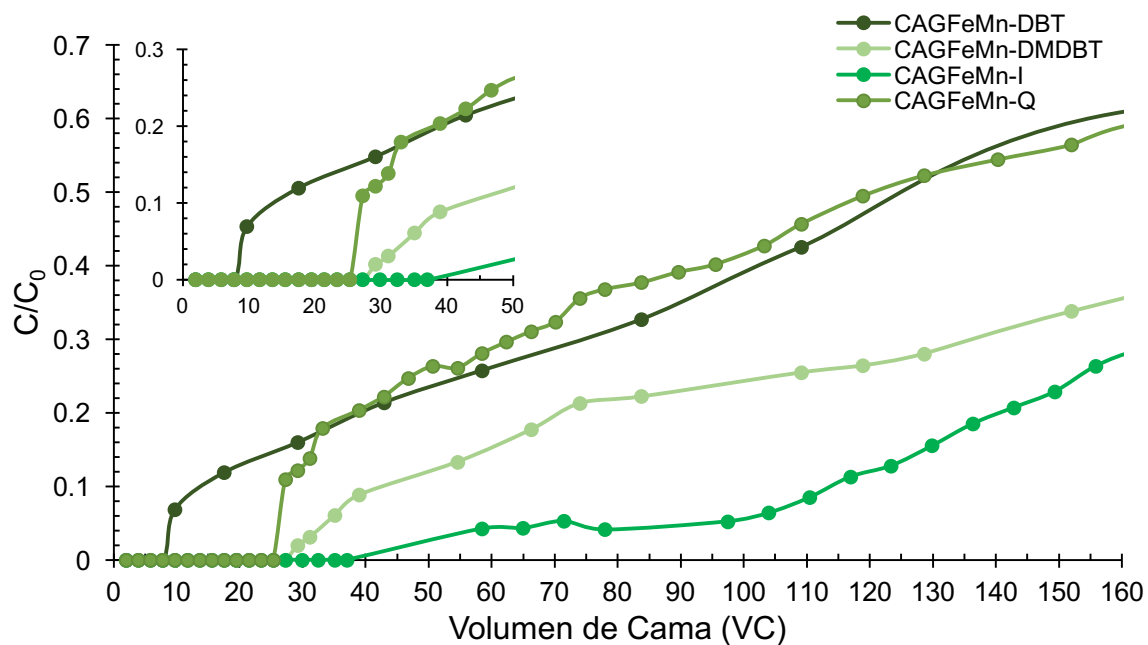


Figura 38. Curvas de ruptura para DBT, DMDBT, I y Q con CAG-FeMn a 25 °C, EBCT = 7.7 min y una concentración equimolar inicial de 2.71×10^{-4} mol/L.

Tabla 11. Capacidades de adsorción y selectividades para cada compuesto.

Muestra	DBT (mmol/g)	DMDBT (mmol/g)	I (mmol/g)	Q (mmol/g)
CAG				
Ruptura	0.005	0.011	0.019	0.012
Máxima adsorción	0.170	0.413	0.718	0.587
Selectividad-R ^a	1	2.2	3.8	2.4
Selectividad-S ^b	1	2.4	4.2	3.4
CAG-FeMn				
Ruptura	0.015	0.052	0.086	0.071
Máxima adsorción	0.242	0.503	1.380	1.238
Selectividad-R ^a	1	3.4	5.7	4.7
Selectividad-S ^b	1	2.0	5.7	5.1

^a En el punto de ruptura, ^b En el punto máximo de adsorción

7.2.4 Mecanismos de adsorción de DBT, DMDBT, I y Q en carbón activado

Dentro de las interacciones reportadas entre moléculas orgánicas y carbón activado se encuentran: fuerzas electrostáticas y dispersivas, la primera ocurre cuando el adsorbente se disocia bajo las condiciones experimentales empleadas, mientras que la segunda ocurre bajo los siguientes mecanismos¹⁴³:

- I. Interacciones tipo π - π : se da por deslocalizaciones electrónicas entre el plano basal del carbón activado y el anillo aromático¹⁴⁸.
- II. Puente de hidrógeno: se da por interacciones de uno o más sustituyentes alquilo electronegativos con los grupos funcionales del carbón activado.
- III. Donador-aceptor de electrones: principalmente los grupos carbonilo pueden participar como donadores de electrones y los anillos aromáticos como aceptores¹⁴⁹.

En términos generales, los 4 materiales empleados, tienen las mismas propiedades texturales, por lo que las diferencias existentes en la capacidad de adsorción

pueden ser explicada por los mecanismos de adsorción entre las moléculas de adsorbato y la superficie del carbón activado.

Debido a la baja polaridad de los compuestos azufrados (DBT = 1.362 y DMDBT = 0.748), no existe mucha interacción entre el S y el H de los grupos funcionales del carbón activado, por lo que el proceso de adsorción de estos compuestos se lleva a cabo mediante otros mecanismos como interacciones tipo π - π y π -H^{6,17}.

Uno de los principales mecanismos de adsorción previamente reportado por diversos autores para compuestos azufrados^{17,150}, son interacciones tipo π - π , que ocurren entre los anillos aromáticos de dichos compuestos y los anillos aromáticos del carbón activado, como puede verse en la Figura 38. Los grupos metilo presentes en la estructura del DMDBT actúan como donadores de electrones hacia los anillos aromáticos tiofénicos, por lo que se propicia un aumento en la densidad de electrones tipo π de los anillos, debido a esto existe una mejora en la capacidad de adsorción de esta molécula al verse incrementada la fuerza de dispersión¹⁵¹. Además, debido a la presencia de hierro que propició un aumento en la acidez de la superficie de los materiales, es posible que existan interacciones ácido-base entre los grupos funcionales de los carbones activados y las moléculas DBT y DMDBT que son ligeramente básicas¹⁴.

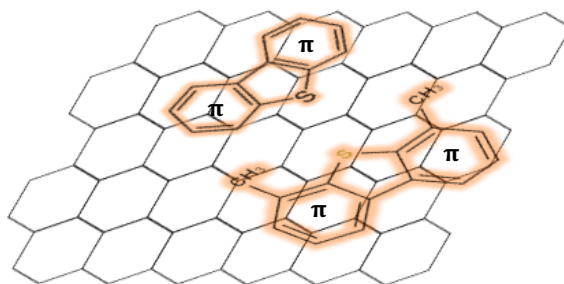


Figura 39. Interacciones tipo π - π entre los anillos aromáticos del carbón activado y los anillos aromáticos de DBT y DMDBT.

Para compuestos nitrogenados, Kim y colaboradores, reportan que la quinolina tiene un carácter básico, por lo cual es posible que ésta tenga interacciones con los grupos ácidos del carbón activado como grupos carboxílicos y fenólicos, mientras

que el indol, presenta un carácter neutro, lo que le permite tener interacciones con grupos ácidos y básicos^{17,152}, esto es congruente con los resultados obtenidos, ya que se tuvo una mayor capacidad de adsorción de I, debido a que este pudo interactuar con más tipos de grupos funcionales del carbón, como puede ilustrarse en la Figura 39 a). Además, es importante considerar que la quinolina es una molécula plana con una hibridación sp^2 , mientras que el indol presenta una hibridación sp^3 , lo que implica que Q solo pueda tener un acercamiento de manera paralela con la superficie del carbón, mientras que I, puede acercarse de manera paralela o perpendicular²⁰, por lo que existe mayor interacción por parte de esta molécula, en la Figura 39 b) se muestra la interacción tipo π - π entre los anillos aromáticos de las láminas grafiticas y los anillos aromáticos de los compuestos nitrogenados.

Los materiales modificados con Fe y FeMn presentaron una mayor capacidad de adsorción total de compuestos nitrogenados, esto puede ser explicado por la presencia de grupos fenólicos y carboxílicos que fueron anclados en la estructura del carbón activado en forma de (oxi)hidróxidos de hierro, promoviendo una mayor interacción entre el N electronegativo de las moléculas y el H de estos grupos funcionales, como se muestra en la Figura 40.

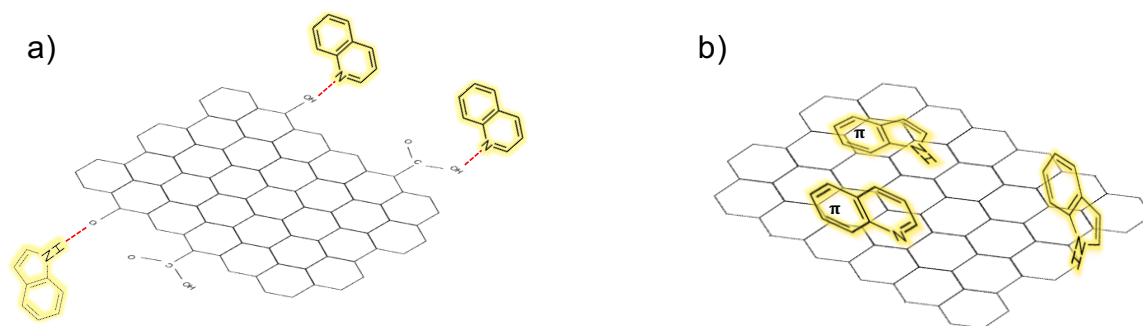


Figura 40. a) Formación de puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales del carbón activado y el hidrógeno de I y nitrógeno de Q, b) Interacciones tipo π - π y entre los anillos aromáticos del carbón activado y los anillos aromáticos de I y Q.

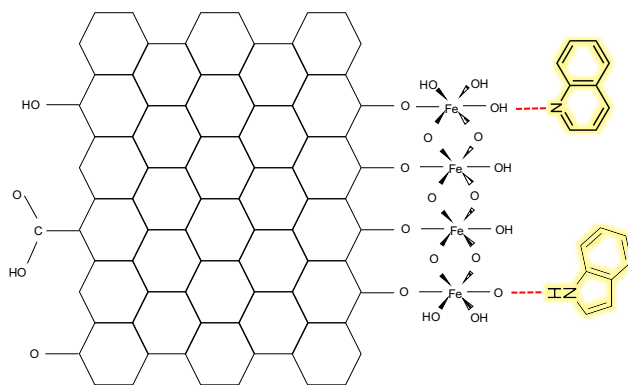


Figura 41. Interacciones entre grupos funcionales de los (oxi)hidróxidos de hierro y las moléculas nitrogenadas.

8. Conclusiones

- La síntesis de los materiales mediante el proceso MH, permitió anclar (oxi)hidróxidos de hierro sobre la superficie del carbón activado de manera satisfactoria en un tiempo de 90 minutos, obteniendo materiales con un contenido de hierro de 2.19% y un área específica de 825 m²/g.
- La presencia del ion Mn en el proceso de síntesis por MH de los (oxi)hidróxidos de hierro, permitió la obtención de diferentes morfologías, los cuales permitieron el aumento en la capacidad de adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados del diésel modelo.
- El mecanismo de anclaje de los (oxi)hidróxidos de hierro, se lleva a cabo mediante una reacción de condensación en la cual se usan los grupos funcionales del carbón activado como centros de nucleación, polimerizándose mediante el proceso de oxolación. El ion Mn, al estar en solución acuosa, forma un hidroxicomplejo estable con una carga negativa, mientras que Fe, genera un dipolo debido a su inestabilidad, por lo que existe una interacción electrostática entre ellos, teniendo como restricción el crecimiento de los cristales en ciertas caras.
- El análisis mediante Difracción de Rayos X, permitió determinar las fases cristalinas formadas en los materiales, revelando la presencia de goethita y hematita, siendo las fases termodinámicamente más estables del hierro.
- El modelo de Langmuir presentó el mejor ajuste a los datos experimentales de las isothermas de adsorción de los carbones activados modificados y sin modificar con las 4 moléculas empleadas como adsorbatos.
- La capacidad de adsorción de azufre y de nitrógeno del material CAG-FeMn, aumentó hasta en un 13 % y 38 %, respectivamente, respecto al CAG.

Conclusiones

- Las cinéticas de adsorción muestran que se requieren 12-17 horas para alcanzar el equilibrio para las 4 moléculas con los 4 materiales, obteniendo la mayor remoción (30-50 %) en las primeras 2 horas.
- Se sugiere que los principales mecanismos de adsorción de DBT y DMDBT son interacciones tipo π - π entre los anillos aromáticos azufrados y los anillos aromáticos de la superficie del carbón activado.
- Los principales mecanismos de adsorción de I y Q son interacciones tipo π - π entre los anillos aromáticos nitrogenados y los anillos aromáticos de la superficie del carbón activado, así como interacciones ácido-base y puentes de hidrógeno con los grupos funcionales presentes en el carbón activado.
- El empleo de columnas de lecho empacadas, permitió determinar las capacidades de adsorción de los materiales CAG y CAG-FeMn, resultando que CAG-FeMn, presenta una mayor capacidad de adsorción con 0.745 mmol/g y 1.883 mmol/g, para S y N, respectivamente. Las selectividades de los materiales adsorbentes, presentaron el siguiente orden: I > Q > DMDBT > DBT.

9. Perspectivas

- La adsorción de compuestos azufrados y nitrogenados de combustibles fósiles es un tema relevante en la actualidad debido a los beneficios que conlleva remover estos contaminantes y representa un área de oportunidad y de desarrollo.
- Con la finalidad de seguir mejorando, es importante evaluar la eficiencia de remoción de estos compuestos, en presencia de aromáticos como el naftaleno para ver el desempeño de los materiales y como se ve afectado el proceso de adsorción.
- Otro factor importante a estudiar es la oxidación que presentan las moléculas azufradas y nitrogenadas debido a la presencia de Fe en el carbón activado. Este estudio puede llevarse a cabo mediante análisis en HPLC acoplado a masas después de la extracción de los compuestos oxidados.

10. Bibliografía

1. Matti Maricq, M. Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *J. Aerosol Sci.* **38**, 1079–1118 (2007).
2. Nelson, P. F., Tibbett, A. R. & Day, S. J. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. *Atmos. Environ.* **42**, 5291–5303 (2008).
3. Environmental Protection Agency (EPA). Nitrogen oxides (NO_x), why and how they are controlled. *Epa-456/F-99-006R* 48 (1999).
4. EPA. *Highway and Nonroad Diesel Fuel Standards (EPA-420-B-11-003, January 2011)*. (2011).
5. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. *Norma Oficial Mexicana 086*. (2005).
6. Xiao, J., Song, C., Ma, X. & Li, Z. Effects of aromatics, diesel additives, nitrogen compounds, and moisture on adsorptive desulfurization of diesel fuel over activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 3436–3443 (2012).
7. Stanislaus, A., Marafi, A. & Rana, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal. Today* **153**, 1–68 (2010).
8. Laredo S, G. C., De Los Reyes, J. A., Luis Cano D, J. & Castillo M, J. J. Inhibition Effects of Nitrogen Compounds on the Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *Appl. Catal. A Gen.* **207**, 103–112 (2001).
9. Turaga, U. T., Ma, X. & Song, C. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃ and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts. *Catal. Today* **86**, 265–275 (2003).
10. Almarri, M., Ma, X. & Song, C. Selective Adsorption for Removal of Nitrogen Compounds from Liquid Hydrocarbon Streams over Carbon- and Alumina-Based Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 951–960 (2009).
11. Gates, B. C. & Topsoe, H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron* **16**, 3213–3217 (1997).

12. Kwon, J. M. *et al.* Adsorptive desulfurization and denitrogenation of refinery fuels using mesoporous silica adsorbents. *ChemSusChem* **1**, 307–309 (2008).
13. Seredych, M., Deliyanni, E. & Bandosz, T. J. Role of microporosity and surface chemistry in adsorption of 4,6-dimethyldibenzothiophene on polymer-derived activated carbons. *Fuel* **89**, 1499–1507 (2010).
14. Arcibar-Orozco, J. A., Rangel-Mendez, J. R. & Bandosz, T. J. Desulfurization of Model Diesel Fuel on Activated Carbon Modified with Iron Oxyhydroxide Nanoparticles : Effect of tert -Butylbenzene and Naphthalene Concentrations. *Energy & Fuels* **27**, 5380–5387 (2013).
15. Thaligari, S. K., Srivastava, V. C. & Prasad, B. Simultaneous Adsorptive Desulfurization and Denitrogenation by Zinc Loaded Activated Carbon: Optimization of Parameters. *Pet. Sci. Technol.* **33**, 1667–1675 (2015).
16. Ahmed, I. & Jhung, S. H. Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks. *J. Hazard. Mater.* **301**, 259–276 (2016).
17. Kim, J. H., Ma, X., Zhou, A. & Song, C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catal. Today* **111**, 74–83 (2006).
18. Seredych, M. & Bandosz, T. J. Selective Adsorption of Dibenzothiophenes on Activated Carbons with Ag, Co, and Ni Species Deposited on Their Surfaces. *Fuel Process. Technol.* **91**, 693–701 (2010).
19. Seredych, M. & Bandosz, T. J. Adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with copper and iron deposited on their surfaces. *Fuel Process. Technol.* **91**, 693–701 (2010).
20. Arcibar-Orozco, J. A. & Rangel-Mendez, J. R. Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles: Sulfur compounds effect. *Chem. Eng. J.* **230**, 439–446 (2013).
21. Danmaliki, G. I. & Saleh, T. A. Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon. *Chem. Eng. J.* **307**, 914–927 (2017).
22. Jiang, Z. *et al.* Activated carbons chemically modified by concentrated H₂SO₄

- for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils. *Langmuir* **19**, 731–736 (2003).
23. Hernandez, S. P., Fino, D. & Russo, N. High performance sorbents for diesel oil desulfurization. *Chem. Eng. Sci.* **65**, 603–609 (2010).
 24. Ravichandran, S. & Karthikeyan, E. Microwave Synthesis: A Potential Tool for Green Chemistry. **3**, 466–470 (2011).
 25. Caillot, T., Pourroy, G. & Stuerger, D. Microwave hydrothermal flash synthesis of nanocomposites Fe-Co alloy/cobalt ferrite. *J. Solid State Chem.* **177**, 3843–3848 (2004).
 26. Cao, S. W. & Zhu, Y. J. Iron oxide hollow spheres: Microwave-hydrothermal ionic liquid preparation, formation mechanism, crystal phase and morphology control and properties. *Acta Mater.* **57**, 2154–2165 (2009).
 27. Gupta, V. K. *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and adsorption properties of carbon nanofibers for methamphetamine removal from aqueous solution using a response surface methodology. *J. Ind. Eng. Chem.* **41**, 158–164 (2016).
 28. Komarneni, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave - hydrothermal and microwave-solvothermal. *Curr. Sci.* **85**, 1730–1734 (2003).
 29. Brimblecombe, P. *The Global Sulfur Cycle. Treatise on Geochemistry: Second Edition* **10**, (Elsevier Ltd., 2013).
 30. Galloway, J. N. *The Global Nitrogen Cycle. Treatise on Geochemistry: Second Edition* **10**, (Elsevier Ltd., 2013).
 31. Song, C. & Ma, X. New design approaches to ultra- clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. **41**, 2003 (2003).
 32. U.S. Energy Information Administration. Energy Explained, Your Guide To Understanding Energy. (2017). Available at: https://www.eia.gov/EnergyExplained/?page=us_energy_home. (Accessed: 7th June 2017)
 33. Song, C., Hsu, C. S. & Mochida, I. *Chemistry of diesel fuels*. (Taylor & Francis, 2000).
 34. Deliyanni, E., Seredych, M. & Bandosz, T. J. Interactions of 4,6-

- dimethyldibenzothiophene with the surface of activated carbons. *Langmuir* **25**, 9302–9312 (2009).
35. Chawla, B. Speciation of nitrogen compounds in gasoline and diesel range process streams by capillary column gas chromatography with chemiluminescence detection. *J. Chromatogr. Sci.* **35**, 97–104 (1997).
 36. NGK & NTK. Exhaust and harmful emissions. Available at: <https://www.ngk.de/en/technology-in-detail/lambda-sensors/basic-exhaust-principles/exhaust-and-harmful-emissions/>. (Accessed: 22nd May 2017)
 37. Majewski, W. A. & Khair, M. K. *Diesel emissions and their control*. (SAE International, 2006).
 38. Claxton, L. D. The history, genotoxicity, and carcinogenicity of carbon-based fuels and their emissions: Part 1, principles and background. *Mutat. Res. - Rev. Mutat. Res.* **763**, 103–147 (2015).
 39. Claxton, L. D. The history, genotoxicity, and carcinogenicity of carbon-based fuels and their emissions: Part 3, diesel and gasoline. *Mutat. Res. - Rev. Mutat. Res.* **763**, 103–147 (2015).
 40. US EPA, O. Sulfur Dioxide (SO₂) Pollution.
 41. EPA, U. Sulfur Dioxide Basics. Available at: <https://www.epa.gov/so2-pollution/sulfur-dioxide-basics#effects>. (Accessed: 22nd May 2017)
 42. WHO. WHO | Ambient (outdoor) air quality and health. *WHO* (2016). Available at: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>. (Accessed: 22nd May 2017)
 43. Chen, T.-M., Kuschner, W. G., Gokhale, J. & Shofer, S. Outdoor Air Pollution: Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide, and Carbon Monoxide Health Effects. *Am. J. Med. Sci.* **333**, 249–256 (2007).
 44. US EPA, O. Nitrogen Dioxide (NO₂) Pollution.
 45. US EPA, O. Effects of Acid Rain.
 46. Larssen, T. *et al.* Acid rain in China. *Environ. Sci. Technol.* **203**, 418 (2006).
 47. Liang, J. in *Chemical Modeling for Air Resources* 115–142 (2013).
 48. Read Sri Lanka. Death by Diesel? (2013). Available at: <http://english.readsrilanka.com/death-by-diesel-qus/>. (Accessed: 24th August

- 2017)
49. US EPA, O. What is Acid Rain?
 50. PROFEPA. NORMA Oficial Mexicana NOM-042-SEMARNAT-2003. 1–14 (2005).
 51. PROFEPA. NORMA Oficial Mexicana NOM-044-SEMARNAT-2006. (2006).
 52. Barbosa, A. L., Vega, A. F. & Amador, E. de R. Hydrodesulfurization of Crude Oil : Basis for Improving Fuel. *Av. en Ciencias e Ing.* **5**, 37–60 (2014).
 53. Prins, R. *et al.* Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. *Catal. Today* **111**, 84–93 (2006).
 54. Sánchez Delgado, R. A. *Organometallic modeling of the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation reactions.* (Kluwer Academic Publishers, 2002).
 55. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation* (ed. Springer)
 56. Chang, J. H., Rhee, S. K., Chang, Y. K. & Chang, H. N. Desulfurization of diesel oils by a newly isolated dibenzothiophene-degrading *Nocardia* sp. strain CYKS2. *Biotechnol. Prog.* **14**, 851–855 (1998).
 57. McFarland, B. L. Biodesulfurization. *Curr. Opin. Microbiol.* **2**, 257–264 (1999).
 58. Xu, P., Yu, B., Li, F. L., Cai, X. F. & Ma, C. Q. Microbial degradation of sulfur, nitrogen and oxygen heterocycles. *Trends Microbiol.* **14**, 398–405 (2006).
 59. Mohebbi, G. & Ball, A. S. Biodesulfurization of diesel fuels - Past, present and future perspectives. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **110**, 163–180 (2016).
 60. Cedeño-Caero, L., Martínez-Abarca, E., Gómez-Díaz, M. & Pedraza-Archilla, F. Desulfuración de organoazufrados presentes en diésel por oxidación y extracción. Parte 1, catalizadores de cobre soportados. *Rev. Mex. Ing. Química* **4**, 241–252 (2005).
 61. Bakar, W. A. W. A., Ali, R., Kadir, A. A. A. & Mokhtar, W. N. A. W. Effect of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel. *Fuel Process. Technol.* **101**, 78–84 (2012).
 62. Li, L., Zhang, J., Shen, C., Wang, Y. & Luo, G. Oxidative desulfurization of model fuels with pure nano-TiO₂ as catalyst directly without UV irradiation. *Fuel* **167**, 9–16 (2016).
 63. Asumana, C. *et al.* Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity

- dicyanamide-based ionic liquids. *Green Chem.* **12**, 2030–2037 (2010).
64. Kowsari, E. Recent Advances in the Science and Technology of Desulfurization of Diesel Fuel Using Ionic Liquids. *Ion. Liq. - New Asp. Futur.* 277–298 (2013).
 65. Chen, X. *et al.* Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using functional acidic ionic liquids. *Sep. Purif. Technol.* **133**, 187–193 (2014).
 66. Gao, L., Wan, H., Han, M. & Guan, G. Deep Desulfurization of Model Oil by Extraction with a Low-viscosity Ionic Liquid [BMIM]SCN. *Pet. Sci. Technol.* **32**, 1309–1317 (2014).
 67. Laredo, G. C. *et al.* Synthesis of ionic liquids and their use for extracting nitrogen compounds from gas oil feeds towards diesel fuel production. *Fuel Process. Technol.* **130**, 38–45 (2015).
 68. Safa, M., Mokhtarani, B. & Mortaheb, H. R. Deep extractive desulfurization of dibenzothiophene with imidazolium or pyridinium-based ionic liquids. *Chem. Eng. Res. Des.* **111**, 323–331 (2016).
 69. Liu, D., Gui, J. & Sun, Z. Adsorption structures of heterocyclic nitrogen compounds over Cu(I)Y zeolite: A first principle study on mechanism of the denitrogenation and the effect of nitrogen compounds on adsorptive desulfurization. *J. Mol. Catal. A Chem.* **291**, 17–21 (2008).
 70. Seredych, M., Hulicova-Jurcakova, D. & Bandosz, T. J. Effect of the incorporation of nitrogen to a carbon matrix on the selectivity and capacity for adsorption of dibenzothiophenes from model diesel fuel. *Langmuir* **26**, 227–233 (2010).
 71. Vega-Merino, P., Laredo, G., Trejo-Zárraga, F. & Castillo, J. Study of the Adsorption of Nitrogen Compounds for Diesel Fuel Production Using Three Commercial Materials. *Am. Chem. Sci. J.* **5**, 105–121 (2015).
 72. Shan, G., Xing, J., Zhang, H. & Liu, H. Biodesulfurization of Dibenzothiophene by Microbial Cells Coated with Magnetite Nanoparticles. *Appl. Environ. Microbiol.* **71**, 4497–4502 (2005).
 73. Cooney, D. O. *Adsorption design for wastewater treatment*. (Lewis Publishers, 1999).

74. Goyal, M. & Bansal, R. C. *Activated Carbon Adsorption*. (Taylor & Francis, 2005).
75. Crittenden, J. C., Rhodes Trusell, R., Hand, D. W., Howe, K. J. & Tchobanoglous, G. *Water Treatment: Principles and design*. (John Wiley & Sons, 2012).
76. Zhou, A., Ma, X. & Song, C. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. *Appl. Catal. B Environ.* **87**, 190–199 (2009).
77. Selvavathi, V., Chidambaram, V., Meenakshisundaram, A., Sairam, B. & Sivasankar, B. Adsorptive desulfurization of diesel on activated carbon and nickel supported systems. *Catal. Today* **141**, 99–102 (2009).
78. Chen, T. C., Agripa, M. L., Lu, M. C. & Dalida, M. L. P. Adsorption of Sulfur Compounds from Diesel with Ion-Impregnated Activated Carbons. *Energy and Fuels* **30**, 3870–3878 (2016).
79. Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L. & Suhas. Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **39**, 783–842 (2009).
80. Dabrowski, A. Adsorption - from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* **93**, 135–224 (2001).
81. Berk, Z. in *Food Process Engineering and Technology* 311–327 (2013).
82. Foo, K. Y. & Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherms systems. *Chem. Eng. J.* **156**, 2–10 (2010).
83. Garcia-Reyes, R. B. & Rangel-Mendez, J. R. Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials. *Bioresour. Technol.* **101**, 8099–8108 (2010).
84. Mathieu, Y. *et al.* Adsorption of SO_x by oxide materials: A review. *Fuel Process. Technol.* **114**, 81–100 (2013).
85. Marsh, H. & Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*. *Activated Carbon* (Elsevier Science & Technology Books, 2006).
86. Bandosz, T. J. & Ania, C. O. in *Elsevier Ltd* 159–229 (2006).
87. Gonzalez, J. C., Gonzalez, M. T., Molina-Sabio, M. & Rodríguez-Reinoso, F.

- Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials. *Carbon N. Y.* **33**, 1175–1188 (1995).
88. Demiral, H., Demiral, I., Karabacakoğlu, B. & Tümsek, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chem. Eng. Res. Des.* **89**, 206–213 (2011).
89. Dubinin, M. M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev.* **60**, 235–241 (1960).
90. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
91. Brender, P. *et al.* Characterization of Carbon Surface Chemistry by Combined Temperature Programmed Desorption with in Situ X-ray Photoelectron Spectrometry and Temperature Programmed Desorption with Mass Spectrometry Analysis. *Anal. Chem.* **84**, 2147–2153 (2012).
92. Salame, I. I. & Bandosz, T. J. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 252–258 (2001).
93. Fuente, E., Menendez, J. A., Suarez, D. & Montes-Moran, M. A. Basic Surface Oxides on Carbon Materials: A Global View. *Langmuir* **19**, 3505–3511 (2003).
94. Radovic, L. R. *Chemistry and Physics of Carbon: Volume 30. Materials Science and Technology* **30**, (Taylor & Francis, 2008).
95. Bandosz, T. J., Jagiello, J., Contescu, C. & Schwarz, J. A. Characterization of acid sites on the surface of activated carbons in terms of the acidity constant distributions. *Carbon N. Y.* **31**, 1193–1202 (1993).
96. Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon N. Y.* **32**, 759–769 (1994).
97. Jolivet, J.-P., Henry, M. & Livage, J. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*. (John Wiley & Sons, 2000).
98. Fierro, J. L. G. *Metal Oxides*. (Taylor & Francis, 2006).
99. Askeland, D. R. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. (1998).

100. Carter, C. B. & Norton, G. *Ceramic Materials: Science and Engineering. SpringerLink : Bücher* (2013).
101. Khalil, M., Lee, R. L. & Liu, N. Hematite nanoparticles in aquathermolysis: A desulfurization study of thiophene. *Fuel* **145**, 214–220 (2015).
102. Song, H. *et al.* Kinetic and thermodynamic studies on adsorption of thiophene and benzothiophene onto AgCeY Zeolite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **0**, 1–8 (2015).
103. Xia, Y. *et al.* Adsorption desulfurization by hierarchical porous organic polymer of poly-methylbenzene with metal impregnation. *Fuel* **170**, 100–106 (2016).
104. Moosavi, E. S., Dastgheib, S. A. & Karimzadeh, R. Adsorption of thiophenic compounds from model diesel fuel using copper and nickel impregnated activated carbons. *Energies* **5**, 4233–4250 (2012).
105. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses. Weinheim: Wiley-VCH* **61**, (2003).
106. Gutiérrez Martínez, J. de J. Efecto del Mn en el hábito cristalino de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados en carbón activado: adsorción de As(V). (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., 2016).
107. Jolivet, J.-P., Chanéac, C. & Tronc, E. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chem. Commun.* 477–483 (2004).
108. Post, J. E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**, 3447–3454 (1999).
109. Cornell, R. M. & Giovanoli, R. Effect of Manganese on the Transformation of Ferrihydrite into Goethite and Jacobsite in Alkaline Media. *Clays Clay Miner.* **35**, 11–20 (1987).
110. Almarri, M., Ma, X. & Song, C. Selective Adsorption for Removal of Nitrogen Compounds from Liquid Hydrocarbon Streams over Carbon- and Alumina-Based Adsorbents Selective Adsorption for Removal of Nitrogen Compounds from Liquid Hydrocarbon Streams over Carbon- and Alumina-Based Adsorbents. 951–960 (2009).
111. Byrappa, K. & Adschiri, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53**, 117–166 (2007).

112. Jensen, K. M. *et al.* Mechanisms for Iron Oxide Formation under Hydrothermal Conditions: An in Situ Total Scattering Study. *ACS Nano* **8**, 10704–10714 (2014).
113. Adschiri, T. *et al.* *Supercritical Hydrothermal Synthesis. Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties* (Elsevier, 2013).
114. Xu, C. & Teja, A. S. Characteristics of iron oxide/activated carbon nanocomposites prepared using supercritical water. *Appl. Catal. A Gen.* **348**, 251–256 (2008).
115. Yoshimura, M., Han, K.-S. & Suchanek, W. 'Soft solution processing' In situ fabrication of morphology-controlled advanced ceramic materials in low temperature solutions without firing. *Bull. Mater. Sci.* **22**, 193–199 (1999).
116. Davidson W., M. Basic Electromagnetic Wave Properties. (2016). Available at: <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/wavebasics/>. (Accessed: 24th August 2017)
117. Meng, L.-Y., Wang, B., Ma, M.-G. & Lin, K.-L. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. *Mater. Today Chem.* **1–2**, 63–83 (2016).
118. Menéndez, J. A. *et al.* Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Process. Technol.* **91**, 1–8 (2010).
119. Dhage, S. R. *et al.* Effect of variation of molar ratio (pH) on the crystallization of iron oxide phases in microwave hydrothermal synthesis. *Mater. Lett.* **57**, 457–462 (2002).
120. Komarneni, S., Roy, R. & Li, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Mater. Res. Bull.* **27**, 1393–1405 (1992).
121. Sreeja, V. & Joy, P. A. Microwave-hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties. *Mater. Res. Bull.* **42**, 1570–1576 (2007).
122. Yürüm, A., Kocabaş-Atakli, Z. Ö., Sezen, M., Semiat, R. & Yürüm, Y. Fast deposition of porous iron oxide on activated carbon by microwave heating and arsenic (V) removal from water. *Chem. Eng. J.* **242**, 321–332 (2014).

123. Zach-Maor, A., Semiat, R. & Shemer, H. Synthesis, performance, and modeling of immobilized nano-sized magnetite layer for phosphate removal. *J. Colloid Interface Sci.* **357**, 440–446 (2011).
124. Lowell, S. & Shields, J. E. *Powder Surface Area and Porosity*. (Springer-Science+Business Media, B. V., 1991).
125. Benaddi, H. *et al.* Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon N. Y.* **38**, 669–674 (2000).
126. Sharififard, H., Pepe, F., Soleimani, M., Aprea, P. & Caputo, D. Iron-activated carbon nanocomposite: synthesis, characterization and application for lead removal from aqueous solution. *RSC Adv.* **6**, 42845–42853 (2016).
127. Vidic, R. D., Tessmer, C. H. & Uranowski, L. J. Impact of surface properties of activated carbons on oxidative coupling of phenolic compounds. *Carbon N. Y.* **35**, 1349–1359 (1997).
128. Lodeiro, P. *et al.* Novel Fe loaded activated carbons with tailored properties for As(V) removal: Adsorption study correlated with carbon surface chemistry. *Chem. Eng. J.* **215–216**, 105–112 (2013).
129. Shah, I., Adnan, R., Ngah, W. S. W. & Mohamed, N. Iron impregnated activated carbon as an efficient adsorbent for the removal of methylene blue: Regeneration and kinetics studies. *PLoS One* **10**, 1–23 (2015).
130. Yang, W.-C. *Handbook of fluidization and fluid-particles systems. Chemical Engineering* (2003).
131. Cumbal, L. & Sengupta, A. K. Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron (III) Oxide Nanoparticles : Role of Donnan Membrane Effect †. **39**, 6508–6515 (2005).
132. Arcibar-Orozco, J. A., Avalos-Borja, M. & Rangel-Mendez, J. R. Effect of phosphate on the particle size of ferric oxyhydroxides anchored onto activated carbon: As (V) removal from water. *Environ. Sci. Technol.* (2012).
133. Musić, S., Krehula, S., Popović, S. & Skoko, Ž. Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl₃ solutions. *Mater. Lett.* **57**, 1096–1102 (2003).
134. Ishikawa, T. *et al.* Influences of metal ions on the formation of FeOOH and magnetite rusts. *Corros. Sci.* **44**, 1073–1086 (2002).

135. Kandori, K., Sakai, M., Inoue, S. & Ishikawa, T. Effects of amino acids on the formation of hematite particles in a forced hydrolysis reaction. *J. Colloid Interface Sci.* **293**, 108–115 (2006).
136. Burt, R., Birkett, G. & Zhao, X. S. A review of molecular modelling of electric double layer capacitors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 6519 (2014).
137. Dzombak, D. A., ASCE, A. M. & Morel, F. M. M. Adsorption of Inorganic Pollutants in Aquatic Systems. *J. Hydraul. Eng.* **113**, 430–475 (1987).
138. Thanh, N. T. K., Maclean, N. & Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **3**, (2014).
139. Cubillas, P. & Anderson, M. W. *Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation. Zeolites and Catalysis* (2010).
140. Zhang, L. L. & Zhao, X. S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2520 (2009).
141. Parks, G. A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev.* **65**, 177–198 (1965).
142. Radovic, L. R. *Chemistry and Physics of Carbon: Volume 27*. (2001).
143. Villacañas, F., Pereira, M. F. R., Orfao, J. J. M. & Figueiredo, J. L. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *J. Colloid Interface Sci.* **293**, 128–136 (2006).
144. Wibowo, N., Setyadi, L., Wibowo, D., Setiawan, J. & Ismadji, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *J. Hazard. Mater.* **146**, 237–242 (2007).
145. Ania, C. O. & Bandosz, T. J. Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene. *Langmuir* **21**, 7752–7759 (2005).
146. Fallah, R. N. *et al.* Effect of aromatics on the adsorption of thiophenic sulfur compounds from model diesel fuel by activated carbon cloth. *Fuel Process. Technol.* **119**, 278–285 (2014).
147. Fallah, R. N. & Azizian, S. Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths. *Fuel Process. Technol.* **93**, 45–

- 52 (2012).
148. Coughlin, R. W. & Ezra, F. S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environ. Sci. Technol.* **2**, 291–297 (1968).
149. Mattson, J. A., Mark, H. B., Malbin, M. D., Weber, W. J. & Crittenden, J. C. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *J. Colloid Interface Sci.* **31**, 116–130 (1969).
150. Deng, L. *et al.* Effect of pore structure and oxygen-containing groups on adsorption of dibenzothiophene over activated carbon. *Fuel* **200**, 54–61 (2017).
151. Tsuzuki, S., Honda, K. & Azumi, R. Model chemistry calculations of thiophene dimer interactions: Origin of pi-stacking. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12200–12209 (2002).
152. Almarri, M., Ma, X. & Song, C. Role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorption of nitrogen compounds on carbon-based adsorbents. *Energy and Fuels* **23**, 3940–3947 (2009).

11. Anexos

Anexo A

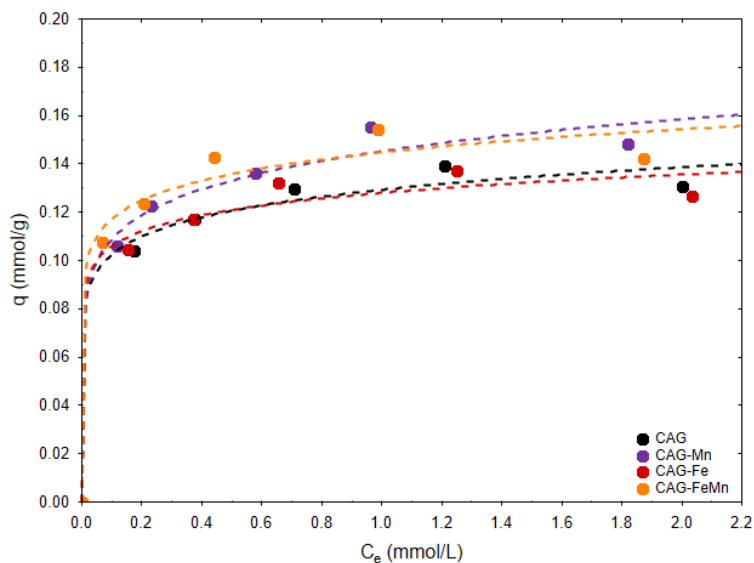


Figura 42. Isotherma de adsorción de dibenzotiofeno de los carbones activados modificados y sin modificar a 25 °C y 110 min⁻¹. Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

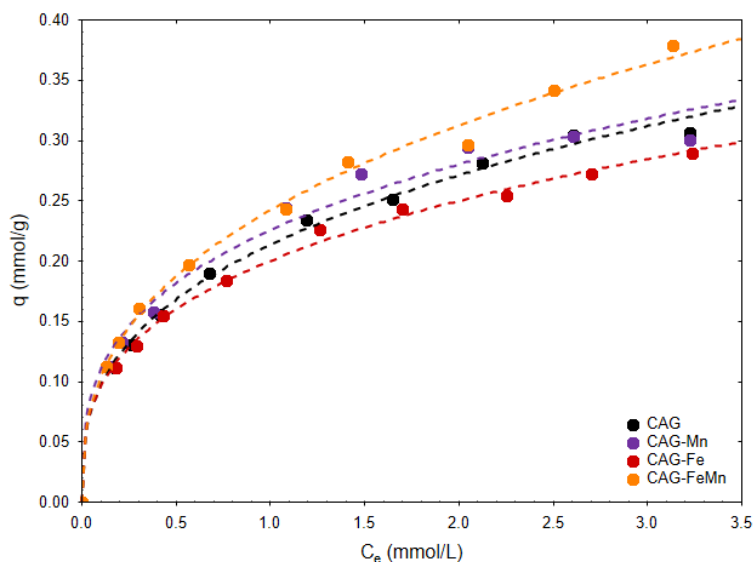


Figura 43. Isotherma de adsorción de 4,6-dimetildibenzotiofeno de los carbones activados modificados y sin modificar a 25 °C y 110 min⁻¹. Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

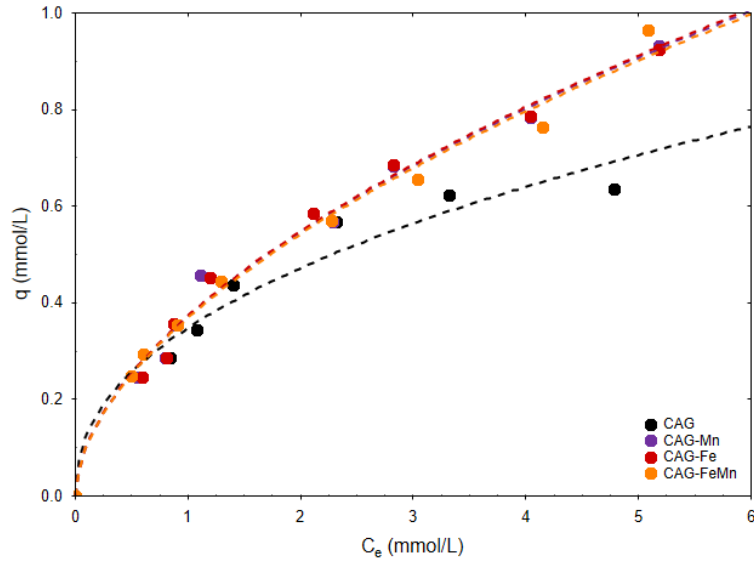


Figura 44. Isotherma de adsorción de indol de los carbonos activados modificados y sin modificar a 25 °C y 110 min⁻¹. Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

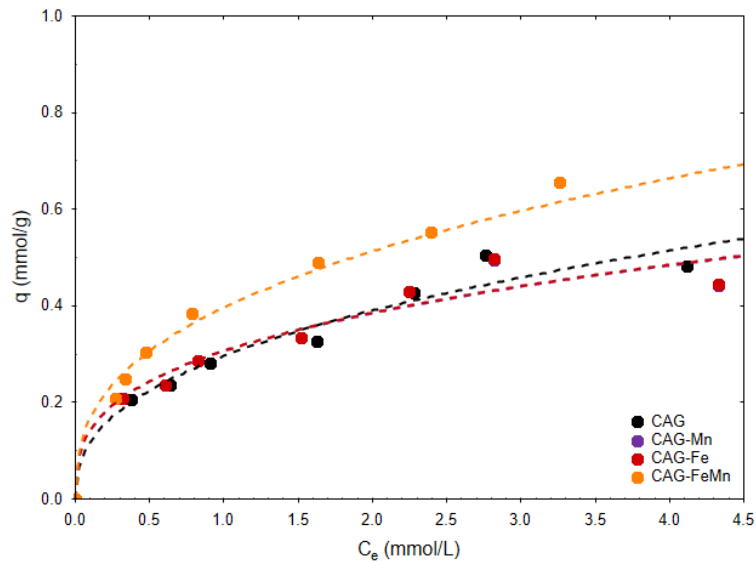


Figura 45. Isotherma de adsorción de quinolina de los carbonos activados modificados y sin modificar a 25 °C y 110 min⁻¹. Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

Anexo B

Tabla 12. Parámetros del modelo de Freundlich para las isotermas de adsorción de los 4 contaminantes.

Material y contaminante	K	n	R²
CAG-DBT	0.129	0.100	0.988
CAG-Mn-DBT	0.145	0.125	0.986
CAG-Fe-DBT	0.128	0.082	0.982
CAG-FeMn-DBT	0.144	0.092	0.980
CAG-DMBDT	0.213	0.344	0.995
CAG-Mn-DMBDT	0.225	0.312	0.981
CAG-Fe-DMBDT	0.200	0.320	0.996
CAG-FeMn-DMBDT	0.242	0.368	0.995
CAG-I	0.348	0.438	0.963
CAG-Mn-I	0.371	0.554	0.989
CAG-Fe-I	0.373	0.554	0.991
CAG-FeMn-I	0.369	0.554	0.989
CAG-Q	0.296	0.398	0.966
CAG-Mn-Q	0.306	0.329	0.952
CAG-Fe-Q	0.306	0.330	0.951
CAG-FeMn-Q	0.396	0.371	0.984