

INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A. C. POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

Adsorción electroquímicamente asistida de iones arseniato: diseño, caracterización y evaluación de una interfase electroquímica.

Tesis que presenta MC. Rigoberto Santoyo Cisneros

Para obtener el grado de **Doctor en Ciencias**

Director de Tesis Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

San Luis Potosí, S.L.P., 2023

Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "Adsorción electroquímicamente asistida de iones arseniato: diseño, caracterización y evaluación de una interfase electroquímica" presentada para obtener el Grado de Doctor(a) en Ciencias Ambientales fue elaborada por Rigoberto Santoyo Cisneros y aprobada el 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. Luis Felipe Cházaro Ruiz

Director de la tesis

Dra. Erika Roxana Larios Duran Miembro del Comité Tutoral

Dra. Virginia Hernández Montoya

Miembro del Comité Tutoral

Dr. José Luis Nava Montes de Oca

Miembro del Comité Tutoral

Dr. José René Rangel Méndez

Miembro del Comité Tutoral

Créditos institucionales.

Este trabajo de tesis fue financiado por CONACYT a través del proyecto número PDCPN-2015-789, intitulado: "Desarrollo de tecnologías emergentes para la detección y remoción de arsénico en agua, a través de procesos de electroadsorción en materiales carbonosos", correspondiente a la convocatoria de proyectos de desarrollo científico para atender problemas nacionales 2015.

Este trabajo experimental se llevó a cabo en los laboratorios de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C. (IPICYT), bajo la dirección del Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz.

El autor de este trabajo recibió una beca de CONACyT con número de registro: 262194

También recibió beca de la División de Ciencias Ambientales del IPICYT para participar en Congresos nacionales e internacionales.

Se agradece la asistencia técnica de Ing. Ma. Del Carmen Rocha-Medina, Ing. María Guadalupe Ortega Salazar, MC Guillermo Vidríales Escobar, Dr. Elizabeth Diane Isaacs Paez y al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola Médica y Ambiental (LANBAMA)

Dedicatoria

A mi familia, amigas y amigos, mi red de apoyo.

A mis estudiantes de licenciatura que han sido una gran inspiración para culminar este trabajo profesional.

A mis colegas y colaboradores.

Agradecimientos.

Quiero agradecer al Dr. Luis Felipe Cházaro, por darme la oportunidad de colaborar y pertenecer a su grupo de investigación en Electroquímica. La libertad y autonomía que promueve en sus estudiantes, incentiva la creatividad, de mi parte agradezco los consejos, enseñanzas y apoyo durante este largo proceso del posgrado.

A mi comité tutoral, Dr. René Rangel Méndez, Dra. Erika Roxana Larios Durán, Dra. Virginia Hernández Montoya y Dr. José Luis Nava Montes, por sus revisiones, críticas y discusiones que ayudaron a delimitar y entender los procesos estudiados en la tesis.

A mis compañeros y compañeras del grupo de Adsorción por sus aportaciones y discusión general sobre el trabajo. Especialmente a la Dra. Esmeralda Vences por tu amistad y el gran apoyo para las pruebas de caracterización fisicoquímica de los materiales de carbón activado.

A mis colegas y amigos del grupo de Electroquímica, gracias por los momentos tan agradables y el buen ambiente de trabajo generado. Especialmente agradezco al Dr. Javier Alan Renteria Quezada y al Dr. David Ricardo Martínez Vargas, por las discusiones generadas en su importante contribución a la línea de investigación.

Finalmente quiero agradecer el apoyo técnico de J.P. Rodas, G. Vidriales, E. Isaacs, C. Rocha, G. Arriaga, D. Partida y E. Cortez

Contenido

Créditos institucionalesI
DedicatoriaII
AgradecimientosIII
ContenidoIV
Índice de figurasVIII
Índice de tablasXII
AbreviaturasXIV
ResumenXV
AbstractXVII
Estructura de la tesisXIX

Capítulo 1: El estado del arte en la interacción entre arseniato y partículas de carbactivado cargadas eléctricamente.	oón 21
"Electricidad y carbón contra el rey de los venenos, Arsénico (As)"	21
1.1 Arsénico en aguas subterráneas, una problemática ambiental de escala	global.22
1.2 Procedimientos convencionales para la remoción de las especias inorgán Arsénico en agua.	nicas de 29
1.3 Adsorción de Arsénico utilizando materiales a base de Carbono	30
1.4 Adsorción electro-asistida, un nuevo enfoque de las propiedades de adso electroquímicas del carbón activado granular	orción y 31
1.5 Remoción de Arsénico o especies de arsénico (Arsenito o arseniato) en a utilizando el proceso de adsorción electroquímicamente asistida	agua 37

1	.6	Motivación científica para el desarrollo de esta investigación.	40
1	.7	Hipótesis	43
1	.8	Objetivo General	44
1	.9	Objetivos específicos	44
Ca gra	pítulo Inular	2. Diseño y caracterización de electrodos empacados de carbón activado	45
2	2.1 Ele contar	ectrodos utilizados en sistemas de adsorción electroquímicamente asistida de ninantes iónicos en agua y sistemas de deionización capacitiva.	46
2	2.2 Ele	ectrodos tridimensionales de carbón activado sin aglomerantes o aditivos	
(condu	ctores	47
2	2.3 Ma	ateriales y métodos	48
	2.3.	1 Materiales de carbón activado granular F400	48
	2.3.2	2 Tratamiento del material de carbón activado granular F400	49
2	2.4 R	esultados.	50
	2.4.	1 Electrodo prototipo I	50
	2.4.2 activ	2 <i>Electrodos prototipo II:</i> Electrodos empacados en acero inoxidable de carbón vado granular.	54
	2.4.: med	3 Caracterización Electroquímica, Determinación de capacitancia gravimétrica liante voltamperometría cíclica	55
	2.4.4 elec	4 Caracterización Electroquímica mediante espectroscopia de impedancia troquímica (EIS)	59
2	2.5 Cc	nclusiones	67
Ca efe	pítulo cto de	3. Caracterización de la interfase electroquímica carbón activado-iones arsenia	to, 68
3	3.1 Int	roducción	69
3	3.2 Ma	ateriales y métodos	73
	3.2.	1 Tratamiento de materiales de carbono.	73
	3.2.2	2 Caracterización de adsorbentes	73
	3.2.3 de a	3 Preparación de electrodos empacados de carbón activado granular (GAC) libro glomerantes y su caracterización electroquímica.	es 74
3	3.3	Resultados y discusión.	81
	3.3.1	1 Caracterización de materiales GAC.	81

3.3.2 Análisis del potencial de carga cero (E _{PZC})	
3.3.3 Selección de potenciales anódicos para polarizado barrido lineal (LSV).	ión por voltamperometría de 90
3.3.4 Adsorción de arsénico sin polarización de electro	dos 92
3.3.5 Estudios cineticos de adsorción de arsénico(V)	
3.3.6 Cinetica de adsorción en lote.	
3.3.7 Experimentos en lote de adsorción y adsorción el	ectroasistida96
3.3.8 Adsorción electroasistida mediante aumento secu	uencial del potencial aplicado. 101
3.3.9 Efecto de la oxidación electroquímica del electroo de adsorción de arsénico.	lo a 1.2 V sobre la capacidad 105
3.4 Conclusiones	
Capítulo 4. Estudio de competencia de electroadsorción de acercamiento a la aplicación de esta tecnología	iones arseniato, un 109
4.1 Introducción	
4.2 Materiales y métodos	
4.2.1 Material de carbón activado	
4.2.2 Condiciones experimentales de cinéticas de com	petencia112
4.3 Resultados y discusiones	
4.3.1 Cinética de adsorción y adsorción electroasis	tida de arseniato de sodio 115
4.3.2 Estudio de competencia en adsorción y adsorció de sodio, en relación equimolar con fluoruros, fosfatos	n electroasistida de arseniato y sulfatos118
4.3.3 Monitoreo de pH y conductividad eléctrica en las iones (con y sin aplicación de potencial).	cinéticas de competencia de 127
4.4 Conclusiones	
Capítulo 5. Discusiones generales de la tesis	
5.1 Introducción	
5.2 Mecanismos involucrados en la adsorción electroquír arseniato.	nicamente asistida de 132
Capítulo 6. Conclusiones finales y perspectivas	
6.1 Conclusiones Finales	
6.2 Perspectivas	

	Publicación científica derivada de la tesis	138
	Participaciones en seminarios y congresos.	138
	Reconocimientos recibidos por este trabajo.	139
В	ibliografía	140

Índice de figuras

Figura 1.1. Riesgo estimado de consumir agua contaminada con arsénico en el mundo (A)
y en Norteamérica y el Caribe(B). J., tomada de (Podgorski & Berg, 2020)24
Figura 1.2. Diagrama de pourbaix de Arsénico a 25 °C y 101.3 kPa (Mohan y Pittman,
2007)
Figura 1.3. El ciclo biogeoquímico global del arsénico. Todos los valores se dan en 10º g
As/año (Ferguson & Gavis, 1972)28
Figura 1.4. Principio operativo en el proceso de adsorción electro-asistida, modificada de
(Sharma et al., 2015)
Figura 1.5. Descripción de los modelos de doble capa eléctrica en electrodos porosos: a)
Estructura de la doble capa eléctrica (EDL) de acuerdo a la teoría de Gouy - Chapman -
Stern por una sola doble capa eléctrica plana y b) modelo aplicado en electrodos porosos,
tomada de (Porada, et al., 2013)33
Figura 1.6. esquemas de la doble capa eléctrica a) modelo clásico de Gouy-Chapman-
Stern y b) modelo modificado de Donnan (mD) formulado en 2011 (Biesheuvel, et al.,
2012)
Figura 1.7. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidas a 77 K (a) y
distribución de tamaño de poro en base a cálculos con la teoría de funcionales de la
densidad sólida (QSDFT) (b) de electrodos sin aglutinante AC, y con aglutinante: AC-PTFE
y AC-PVDF. También se reporta el área BET de los electrodos42
Figura 2.1 reactores con electrodos tridimensionales utilizados con partículas de carbón
activado granular48
Figura 2.2. configuración de electrodos empacados de carbón activado granular, utilizando
malla de teflón y placa de grafito como colector de corriente51
Figura 2.3: voltamperometría cíclica de electrodo empacado con carbón F-400 (rojo) y del
colector de corriente sin carbón activado (negro). Velocidad de barrido 1 mVs ⁻¹ 53
Figura 2.4: voltamperometría cíclica resultante de restar la respuesta voltamperométrica del
colectro de corriente a la obtenida por el F-400. Velocidad de barrido 1 mVs ⁻¹ 54
Figura 2.5: Esquema de electrodos de acero inoxidable 304 empacados con partículas de
los materiales de carbón F400 ST, TT y Ox55

Figura 2.6. Voltamperograma de malla de acero inoxidable sin carbón activado en solución de K₂SO₄ 0.1 M a pH 7 y temperatura ambiente, a una velocidad de barrido de 1 mV.s⁻¹ en solución saturada de argón......56 Figura 2.7. Voltamperometría cíclica de electrodos de GAC (F400 P, F400 TT y F400 OX) en solución 0.1 M K₂SO₄, pH 7. Condiciones experimentales (M = 0.03 g, V = 0.025 L, v = 1 mV s⁻¹, a 25 °C, en solución saturada de argón, se utilizó como contraelectrodo una malla Figura 2.8: Capacitancia especifica calculada a partir de la respuesta voltamperométrica de electrodos de F400 ST, F400 Ox y F400 TT en H₂SO₄ 1 M. Condiciones experimentales (M = 0.03 g, V = 0.025 L, v = 1 mV s - 1, a 25 °C, en solución saturada de argón, se utilizó como contra electrodo una malla de acero inoxidable)......59 Figura 2.9. Diagrama de Nyquist de los tres electrodos de carbón activado granular obtenidos mediante análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostática a potencial de circuito abierto en un medio electrolítico K₂SO₄ 0.1 M, en soluciones saturadas de argón a temperatura ambiente. Condiciones experimentales (f 0 = 100 kHz, f _f = 10 mHz, M = 0,03 g, V = 0,025 L, Eamp = 10 mV, Ag/AgCl/ NaCl 3 M, como electrodo de referencia, malla de acero inoxidable como contraelectrodo). Donde la línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales mediante un modelo de Figura 2.10. Evolución de la capacitancia gravimétrica vs. log frecuencia en función del potencial de circuito abierto de los tres materiales carbonosos en una solución de K₂SO₄ 0.1 M. Condiciones experimentales: $f_0 = 100 \text{ kHz}$, $f_f = 10 \text{ mHz}$, M = 0.03 g, V = 0.025 L, E_{amp} = 10 mV, en soluciones saturadas de argón a temperatura ambiente......61 Figura 2.11. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar los datos experimentales para a) SS (malla de acero), b) F400 P, F400 OX y c) F400 TT.....62 Figure 2.12 Gráfico de Nyquist de malla de acero inoxidable sin carbón activado en solución de K₂SO₄ 0,1 M saturada de argón a pH 7 y temperatura ambiente......63 Figure 2.13. Datos experimentales y de ajuste representados en un diagrama de ángulo de fase de Bode, de los materiales de carbón activado F400P, F400OX, F400 TT y el colector de corriente (SS, acero inoxidable 304).....65 Figure 2.14. Datos experimentales y de ajuste representados en un diagrama de módulo de la impedancia de Bode, de los materiales de carbón activado F400P, F400OX, F400 TT y el colector de corriente (SS, acero inoxidable 304).....65

Figura 3.1. Sistema de electrodos empacados para experimentos de electroadsorcion(WE,
electrodo de trabajp, CE, contraelectrodo, RE, referencia)75
Figura 3.2. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K de los materiales GAC F400 P, F400 TT y
F400 OX
Figure 3.3 La distribución acumulada del tamaño de los poros de los materiales F400 P,
F400 OX and F400 TT82
Figure 3.4. Distribución incremental del tamaño de poros de los materiales F400 P, F400
OX and F400 TT83
Figura 3.5. Distribución de carga superficial de F400 P, F400 OX y F400 TT, en NaCl 0,1 M
(M = 0,1 g, V = 0,05 L, pH = 7, T = 298 K)85
Figura 3.6. Distribución de pKa de grupos superficiales disociados de F400 P, F400 Ox y
F400 TT, en NaCl 0.1 M (masa de GAC = 0.1 g, V = 0.05 L, pH = 7, T = 298 K)87
Figura 3.7. Capacitancia diferencial EIS de materiales de electrodos, malla de acero
inoxidable (SS) y electrodos GAC (F400 P, F400 TT y F400 OX) obtenidos por EIS a
diferentes potenciales en 2.5 mg L $^{-1}$ As(V), (f $_0$ = 100 kHz, f $_f$ = 5 mHz, M = 0,03 g, V = 0,05
L, E amp = 30 mV, RE = Ag/AgCl/3M NaCl, Contraelectrodo = SS). Cada capacitancia
corresponde a un experimento individual; la capacidad mínima se denotó con el símbolo
(▲)90
(▲)90 Figura 3.8. Voltamperometría de barrido lineal de los electrodos adsorbentes en 25 mL de
(▲)90 Figura 3.8. Voltamperometría de barrido lineal de los electrodos adsorbentes en 25 mL de una solución de 2.5 mg L ⁻¹ de As(V) a pH 7, saturada con argón; con un barrido lineal de 0
(\blacktriangle)

dosificación de carbón de 0,3 g, C $_0$ = 2,5 mg L $^{-1}$ de arseniato, V = 0,5 L, pH = 7, T = 298 K Figure 3.13. Perfil de corriente del electrodo F400 P (a) y F400 TT (b) en solución de arseniato de 2,5 mg.L-1 a pH 7 y temperatura ambiente, bajo agitación constante......101 Figura 3.14. Experimentos de adsorción (OCP) y electroadsorción con aumento secuencial del potencial aplicado: 0,4, 0,8 y 1,2 V (vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M) o 0,61, 1,01 y 1,41 V vs NHE respectivamente, en función del tiempo indicado por líneas verticales, en a) electrodos F400 P y b) F400 TT en celda electroquímica asimétrica, conteniendo una dosis de carbón de 0.3 g, C $_0$ = 2.5 mg L ⁻¹ de arseniato, V = 0.5 L, a pH = 7, T = 298 K y 300 rpm......102 Figura 3.15. Capacidades de adsorción de los GAC F400 P y F400 TT obtenidas aplicando un potencial antes y después de alcanzar el equilibrio de adsorción (F400 P eg y F400 TT eq).....104 Figura 3.16. Experimento de desorción de arseniato con polarización anódica a 1,01 V frente a NHE (-0,1 V frente a Ag/AgCl/NaCl 3 M), en electrodo F400 TT en celda electroquímica asimétrica, que contiene una dosis de carbono de 0,3 g, $C_0 = 2.5$ mg. L⁻¹ of arsenate, V = 0.5 L, pH = 7, T = 298 K and 300 rpm.....104 Figura 3.17. Distribución de carga de F400 P (a) y F400 TT (b) antes y después de la polarización a 1,2 V frente a Ag/AgCl/3M NaCl (1,41 V frente a NHE)......105 Figura 3.18. Distribución de pKa de grupos disociados en la superficie del F400 P (a) y F400 TT (b) antes y después de aplicar 1.2 V frente a Ag/AgCl/3M NaCl (1.41 V frente a Figura 4.1. Disposición de celda con arreglo de tres electrodos utilizada para experimentos de adsorción de arseniato y electroadsorción y estudios de competencia con otros aniones. Electrodo de trabajo (WE) empaquetado con carbono F400 TT, contraelectrodo (CE) malla Figura 4.2. Sistema experimental tipo sándwich utilizado en experimentos de adsorción electroasistida......114 Figura 4.3. Cinética de adsorción a potencial de circuito abierto (OCP) y adsorción electroasistida (0.8 V vs Ag/AgCl(KCl sat)) C₀ 0,13 mM As (V), masa de carbón activado 0.12 g, pH 7 y temperatura ambiente......116 Figura 4.4. Diagrama de especiación de arseniato C₀ 0.13mM As(V)......117

Figura 4.5. Cinéticas de adsorción a potencial de circuito abierto (OCP) y electro adsorción
(0.8V) de aniones arseniato y fosfato en mezcla. (\blacktriangle) concentración de fosfato, (•)
concentración de arseniato119
Figura 4.6 Diagrama de especiación de fosfato a $C_0 0.13 Mm$ 120
Figura 4.7 Cinética de adsorción a potencial de circuito abierto (OCP) y electroadsorción
(aplicando 0.8V vs Ag/AgCl(KCl, sat)) de aniones arseniato y sulfato en mezcla a una C_{\scriptscriptstyle 0}
0.13mM
Figura 4.8 Diagrama de especiación de sulfato a $C_0 0.13 Mm$ 122
Figura 4.9. Cinética de adsorción (OCP) y electroadsorción (0.8V) de aniones arseniato y
fluoruro en un 0.13 mM mezcla equimolar123
Figura 4.10 Diagrama de especiación de fluoruro a C_0 0.13Mm124
Figura 4.11. Cinéticas de adsorción (OCP) y electroadsorción (0.8V) de arseniato en mezcla
equimolar 0.13 mM con fosfato, sulfato y fluoruro125
Figura 4.12. Capacidades de adsorción de arseniato en experimentos de competición con
iones sulfato, fosfato y fluoruro, en relación equimolar 0.13Mm126
Figura 4.13 Fluctuaciones de pH (superior) y conductividad (inferior) monitoreadas a lo largo
de las cinéticas de competencia de iones, sin perturbación potenciostática128
Figura 4.14. Cambios de pH y conductividad observados en el seguimiento de la cinética
aplicando un potencial de 0.8 V vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M129
Figura 5.1. Mecanismos involucrados en la adsorción electroquímicamente asistida del ion arseniato134

Índice de tablas

Tabla 1.1. Principales constituyentes químicos en el agua subterránea tomada de
(Zaporozec et al., 2002)23
Tabla 1.2. investigaciones previas de electroadsorción de iones inorgánicos sobre carbón
activado (ND: No determinado)37
Tabla 1.3 Investigaciones previas de estudios de adsorción electroquímicamente asistida
de Arsénico Total, arseniato o arsenito sobre carbón activado (ND: No determinado)39
Tabla 2.1. Valores de Resistencia (Rs, Rct1, Rct2 and Rct3) y capacitancia (Cdl1, Cdl2,
Cdl2 and Cdl4) correspondientes a los circuitos equivalentes con los que se realizó el
ajuste64

Tabla 3.1. Los valores anódicos utilizados durante el tratamiento de electroadsorción, sus
correspondientes valores de potencial de celda, así como el voltaje de circuito abierto (vs.
Ag/AgCl/NaCl 3 M) para cada electrodo, medido en 2,5 mg.L ⁻¹ de solución de arseniato a
pH 7 y temperatura ambiente80
Tabla 3.2. Valores de volumen de poro y área superficial BET, derivados de las isotermas
de nitrógeno, para materiales de carbón activado84
Tabla 3.3. % Contenido de minerales (Fe, Al y Si), punto de carga cero (p H_{PZC} y cantidad
de grupos funcionales oxigenados determinados por titulación de Boehm de los materiales
de carbono modificados y sin modificación88
Tabla 3.4: Parametros de ajuste de modelos de Langmuir y Freundlich
Tabla 3.5. Resultados de la titulación potenciométrica y distribución de pKa para F400 P y
F400 TT, antes y después de la polarización a 1,2 V (vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M) en ausencia
de adsorción de arseniato105
Tabla 4.1 Propiedades químicas de textura y superficie del material F400 tratado
térmicamente111
Tabla 4.2. Tipo de reacciones farádicas descritas en los sistemas de desionización
capacitiva y adsorción electroasistida131



Abreviaturas.

- GAC Carbón activado granular
- F400 Carbón activado granular tipo F400 (Filtrasorb 400)
- F400 P Carbón activado granular tipo F400 PRISTINO
- F400 OX Carbón activado granular tipo F400 OXIDADO (tratado con HNO₃)

F400 TT Carbón activado granular tipo F400 REDUCIDO TERMICAMENTE (600°C atmosfera H_2/Ar)

- EDL Electric double layer (Doble capa eléctrica)
- EDLC Capacitores de doble capa eléctrica



Resumen

La ocurrencia natural o geogénica de las especies inorgánicas de arsénico en las aguas subterráneas es un problema mundial debido a los graves efectos sobre la salud humana y la vida silvestre. Los modelos de predicción global de exposición de arsénico han estimado que actualmente entre 94 y 220 millones de personas están potencialmente expuestas a altas concentraciones de arsénico. Debido a que el agua subterránea se utiliza con mayor frecuencia para el riego de cultivos y para amortiguar la escasez de agua ocasionada por el cambio climático, se espera que este número se incremente en los próximos años, volviendo necesario el realizar acciones concretas en su monitoreo y la creación de soluciones prácticas para su remoción.

El primer enfoque de este trabajo consistió en desarrollar un sistema de adsorción electroquímicamente asistido, utilizando materiales económicos y sin uso de materiales poliméricos o aditivos conductores, mediante el cual se evaluaron las propiedades texturales, químicas y electroquímicas de los materiales a base de carbón activado granular. Específicamente, se investigó la influencia de los grupos funcionales superficiales que contienen oxígeno de los electrodos de carbón activado en la eficiencia del proceso de adsorción electroquímicamente asistida de arseniato en agua. Esta química superficial de los carbones activados se modificó mediante tratamientos ácidos (oxidación) o térmicos (reducción), partiendo de un carbón activado granular prístino comercial de origen bituminoso. La caracterización textural de los tres materiales mostró que los tratamientos no produjeron cambios significativos en el área superficial y en la distribución de poros. Las tres muestras de carbón activado se utilizaron para fabricar electrodos empacados con malla de acero inoxidable como colector de corriente eléctrica. También, se determinó su potencial de carga cero como valor de referencia para seleccionar los valores de

polarización, los cuales fueron de 1.01 y 1.41 V vs. NHE, lo cual aumentó su capacidad de adsorción y la tasa de captación de arseniato en soluciones que contenían solo este contaminante con una concentración inicial de 2.5 mg L⁻¹, a pH 7. El electrodo con mayor grado de oxidación presentó la menor capacitancia y capacidad de adsorción durante la adsorción electroquímicamente asistida (0.33 mg g⁻¹), en comparación con el material prístino (1.77 mg g⁻¹). Por otro lado, el electrodo con mayor grado de reducción presentó la mayor capacidad de adsorción de arseniato (3.14 mg g⁻¹) al aplicar un potencial de 1.01 V. Además, para este material, la tasa de cinética aumentó 26.7 % en comparación con los experimentos sin potencial aplicado. Finalmente, se evaluó la competencia de adsorción con otros aniones de importancia ambiental como fluoruro y fosfato en mezclas binarias con arseniato, observando que la mayor competencia ocurre con los iones polivalentes, en comparación con iones como los fluoruros, los cuales son de común ocurrencia con el arseniato en condiciones naturales.



Abstract

The natural or geogenic occurrence of inorganic arsenic species in groundwater is a worldwide problem due to the serious effects on human and wildlife health. Global arsenic prediction models with domestic groundwater have estimated that currently between 94 and 220 million people are potentially exposed to high concentrations of arsenic. Since groundwater is used more frequently to irrigate crops and to cushion the scarcity of water caused by climate change, this number is expected to increase in the coming years, this makes it necessary to carry out concrete actions in the identification of contaminated areas and the creation of practical solutions for the removal of arsenic in water.

The first focus of this work consisted in developing an electrochemically assisted adsorption system, using cheap materials and without the use of polymeric materials or conductive additives, through which the textural, chemical and electrochemical properties of granular activated carbon-based materials were evaluated. Specifically, the influence of oxygen-containing surface functional groups of activated carbon electrodes on the efficiency of the electroassisted adsorption process of As(V) in water was investigated. This surface chemistry of the activated carbons was modified by acid (oxidation) or thermal (reduction) treatments, starting from a commercial pristine granular activated carbon of bituminous origin. The textural characterization of the three materials showed that the treatments did not produce significant changes in the surface area and in the pore distribution. The three activated carbon samples were used to fabricate electrodes packed with stainless steel mesh as an electrical current collector. Its potential of zero charge was also determined as a reference value to select the polarization values, which were 1.01 and 1.41 V vs. NHE, which increased its adsorption capacity and the arsenate uptake rate in solutions containing only this contaminant with an initial concentration of 2.5 mg L⁻¹, at pH 7. The electrode with

XVII

the highest degree of oxidation presented the lowest capacitance and adsorption capacity during electroadsorption (0.33 mg g⁻¹), compared to the pristine material (1.77 mg g⁻¹). On the other hand, the electrode with the highest degree of reduction presented the highest arsenate adsorption capacity (3.14 mg g⁻¹) when applying a potential of 1.01 V. In addition, for this material, the kinetic rate increased 26.7 % compared to experiments without applied potential. Finally, the adsorption competition with other anions of environmental importance such as fluoride and phosphate in binary mixtures with arsenate was evaluated, noting that the greatest competition occurs with polyvalent ions, compared to ions such as fluorides, which are common with the arsenate under natural conditions.



ESTRUCTURA DE LA TESIS

Capítulo I. Arsénico, desde la antigüedad considerado como el rey de los venenos, es el modelo de estudio en este proyecto. En su forma de trióxido, es incoloro, inodoro y se disuelve con gran facilidad convirtiéndose en un veneno perfecto. La movilización de arsénico a las aguas subterráneas es un problema ambiental global que afecta a un gran número de poblaciones, especialmente en los países en desarrollo. En este capítulo se desarrollarán los conceptos y modelos teóricos (doble capa eléctrica) que son la base para comprender los procesos estudiados en el presente trabajo de investigación

Capitulo II. El diseño de la unidad experimental para realizar los experimentos de adsorción electroquímicamente asistida fue el primer paso para el desarrollo de este trabajo. El objetivo era encontrar un electrodo de carbón activado granular sin aglomerantes que fuera un sistema económico, práctico y amigable con el ambiente. En el capítulo II se exponen los aspectos teóricos sobre las ventajas del sistema y la evidencia de la polarización con control potenciostático de la superficie de carbón activado granular.

Capitulo III. La caracterización de la interfase electrodo electrolito, es un proceso primordial en cualquier tecnología que aplica los principios de la electroquímica. En este capítulo se evaluaron las propiedades de química superficial y carga de la doble capa eléctrica de los materiales de carbón activado granular con diferente grado de contenido de oxígeno. Esto permitió delimitar los valores de potencial aplicado logrando

Capitulo IV, en esta sección se describen los resultados obtenidos al realizar experimentos de adsorción electroquímicamente asistida del ion arseniato, en presencia de aniones

XIX

fluoruro, sulfato, fosfato y nitrato en condiciones equimolares. De esta manera se evaluó una perspectiva más realista sobre los alcances y limitaciones de este sistema.

Capítulo V, presenta una discusión global de los resultados obtenidos en este trabajo centrándose en los mecanismos que fueron estudiados, mientras que en el **Capítulo VI** se muestran las conclusiones finales y algunas breves perspectivas para futuras investigaciones.



Capítulo 1: El estado del arte en la interacción entre arseniato y partículas de carbón activado cargadas eléctricamente.

"Electricidad y carbón contra el rey de los venenos, Arsénico (As)".



1.1 Arsénico en aguas subterráneas, una problemática ambiental de escala global.

El agua subterránea representa el 98 % de los recursos de agua dulce de la tierra, abastece a más de 1.5 billones de habitantes de zonas urbanas y se utiliza ampliamente para el suministro de agua a bajo costo en zonas rurales. Durante los últimos 50 años, la extracción de agua subterránea se ha triplicado, ya que la demanda se ha incrementado en 64 millones de metros cúbicos por año, esto se debe principalmente al incremento poblacional, cambios en estilos de vida, hábitos alimenticios y a la demanda energética. La sobreexplotación del agua subterránea es uno de los principales problemas para las naciones en regiones áridas o semiáridas, ya que este recurso se utiliza como agua potable por más del 50 % de la población mundial (Ahuja, et al., 2015).

La calidad del agua subterránea es otro de los factores involucrados en la crisis global de los recursos hídricos. La composición química de las aguas subterráneas depende principalmente de la estructura y las propiedades físicas del suelo y la roca madre, así como de procesos microbiológicos. Debido a que estos fenómenos varían de un lugar a otro o cambian en el transcurso del tiempo, la composición de las aguas subterráneas varía en gran medida de un sitio a otro. Sin embargo, el número de constituyentes disueltos en el agua subterránea es bastante limitado y las variaciones naturales no son tan grandes como es de esperarse (Davis y DeWiest, 1966).

De 22 elementos que forman el 99.80 % de la masa de la litosfera superior, océanos y atmósfera, sólo siete elementos se encuentran normalmente en las aguas subterráneas en concentraciones mayores a 1 miligramo por litro (mg/L) y forman el 95% de la composición química de las aguas subterráneas. Además, hay ocho componentes secundarios que se

22

encuentran regularmente en el agua subterránea, aunque en concentraciones más bajas (0.01-10 mg/L) (ver Tabla 1.1). Adicionalmente, hay cerca de 40 elementos menores (< 1 mg/L) y traza (< 1 µg/L), cuya aparición se considera como contaminación del agua subterránea debido a sus efectos nocivos sobre los seres vivos. La presencia de estos elementos depende de muchos factores, pero los más importantes son: la composición de las rocas y minerales, el pH y el potencial redox del sistema. En la Tabla 1.1 se muestran los principales constituyentes del agua subterránea (Zaporozec et al., 2002).

Tabla 1.1. Principales constituyentes químicos en el agua subterránea tomada de (Zaporozec et al., 2002).

Constituyentes	Constituyentes Constituyentes terciarios o		es terciarios o
primarios	secundarios	traza	
Calcio (Ca)	Potasio (K)	Aluminio (Al)	Mercurio (Hg)
Magnesio (Mg)	Hierro (Fe)	Arsénico (As)	Molibdeno (Mo)
Sodio (Na)	Manganeso (Mn)	Bario (Ba)	Níquel (Ni)
Bicarbonato (HCO₃)	Estroncio (Sr)	Cadmio (Cd)	Fosfato (PO ₄)
Cloruro (Cl)	Boro (B)	Cromo (Cr)	Radio (Ra)
Sulfato (SO₄)	Fluoruro (F)	Cobalto (Co)	Selenio (Se)
Sílice (SiO ₂)	Carbonato (CO ₃)	Cobre (Cu)	Plata (Ag)
	Nitrato (NO ₃)	Plomo (Pb)	Uranio (U)
		Zinc (Zn)	Sulfuro (H ₂ S,
			HS)

La calidad del agua subterránea está amenazada principalmente por la presencia de los constituyentes terciarios o traza, los cuales se originan por actividades humanas y procesos naturales. Los iones inorgánicos considerados como los principales contaminantes del agua subterránea son: fluoruro, arseniato, nitrato, sulfato, especies de hierro, especies de manganeso, cloruro, selenio, metales pesados y materiales radiactivos (Uranio y Radio), ya que pueden comprometer considerablemente la calidad del agua (Armienta y Segovia, 2008; Zaporozec et al., 2002). En los últimos reportes de la OMS y la UNICEF, se consideró que la presencia de arsénico (As) en aguas subterráneas, es uno de los principales problemas ambientales y de salud pública a escala mundial, ya que afecta a más de 140 millones de personas en al menos 70 países de todo el mundo. En el caso de México, se estima que por lo menos una población aproximada de 4 millones de habitantes está expuesta a concentraciones de arsénico por encima de lo establecido en las normas (Camacho, et al., 2011; Alarcón-Herrera et al., 2013; Jadhav et al., 2015).



180°W 160°W 140°W 120°W 100°W 80°W 60°W 40°W 20°W 0°E 20°E 40°E 60°E 80°E 100°E 120°E 140°E 160°E 180°E

24



Figura 1.1. Riesgo estimado de consumir agua contaminada con arsénico en el mundo (A) y en Norteamérica y el Caribe(B). J., tomada de (Podgorski & Berg, 2020).

La presencia de arsénico en aguas naturales es una problemática ambiental global (Figura 1.1), ya que, debido a sus efectos tóxicos, ha sido catalogado como un contaminante prioritario en los siguientes países: USA, China, Chile, Blangladesh, Taiwan, México, Argentina, Polonia, Canadá, Hungría, Nueva Zelanda, Japón y la india (Litter, et al., 2010; Mohan y Pittman, 2007). Los efectos crónicos típicos de la exposición del arsénico incluyen enfermedades de la piel (hiperqueratosis dérmica, pigmentación y cáncer de piel), así como trastornos cardiovasculares, neurológicos, renales y respiratorios. Adicionalmente, la exposición al arsénico, está relacionada con diversos tipos de cáncer como el de pulmón, vejiga, hígado, riñón o de próstata (Morton y Dunette, 1994),

El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en suelos, agua, aire y la biota (especialmente en especies marinas). En la naturaleza es posible encontrarlo como componente de más de 200 minerales, como arseniatos, sulfuros, óxidos, silicatos y como arsénico elemental. La especiación del arsénico (observar Figura 1.2) es un factor clave en el control de la movilidad, disponibilidad y toxicidad en entornos naturales. Las principales especies de arsénico presentes en aguas naturales son iones arseniato AsO4-3 (As (V)) y arsenito H₃AsO₃, H₂AsO₃ ⁻ y HAsO₃ ⁻² (As (III)). Sin embargo, los iones As(V) son más frecuentes en agua en condiciones aerobias (oxidantes) mientras que las especies de As(III) se encuentran en condiciones anaeróbicas, en el agua de pozo o en el agua subterránea. En la literatura sobre el arsénico se ha llegado a la conclusión de que los estados de oxidación más comunes de arsénico en agua de pozo son As(V) o arseniato, y As(III) o arsenito. En el intervalo de pH de 4 a 10, la especies de As trivalente(III) poseen carga neutra, mientras que las de As(V) o arseniato se cargan negativamente, de esta manera los iones As(V) se adsorben sobre óxidos e hidróxidos de hierro, especialmente a pHs bajos cuando los óxidos hidratados tienen una carga superficial positiva (Bain et al., 2010; Parga et al., 2005).



Figura 1.2. Diagrama de pourbaix de Arsénico a 25 °C y 101.3 kPa (Mohan y Pittman, 2007).

Las especies de As(III) son de gran preocupación medioambiental, debido a su alta movilidad y toxicidad en comparación con las especies pentavalentes, ya que estas pueden ser adsorbidas más fácilmente. La ocurrencia de arsénico y su movilización se lleva a cabo a través de una combinación de procesos naturales (por ejemplo, las reacciones de meteorización, la actividad biológica, las emisiones volcánicas, etc.). Aunque el arsénico natural es la principal fuente de contaminación, las actividades antropogénicas representan una amplia fuente de contaminación (ver **Figura 1.3**). Los procesos industriales o actividades derivadas de estos, que son fuentes importantes de contaminación de As, incluyen a la minería, combustión de combustibles fósiles, conservación de la madera, manejo de residuos urbanos, lodos de aguas residuales, producción y uso de fertilizantes,

pigmentos, desecantes de cultivos, producción de vidrio y residuos de aparatos electrónicos, entre otros (Litter et al., 2010).



Figura 1.3. El ciclo biogeoquímico global del arsénico. Todos los valores se dan en 10º g As/año (Ferguson & Gavis, 1972).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido que la concentración de arsénico en el agua potable no debe ser mayor a 10 µg/L (WHO, 2004). Este límite se aplica en los EE.UU., India, Taiwán, Vietnam y Japón. En Bangladesh, China, y la mayoría de los países de Latino América el nivel máximo de contaminante es 50 µg/L, mientras que en México la Norma Oficial Mexicana 127 (NOM-127-SSA1-2021) establece como límite máximo permisible en agua de consumo humano una concentración de 10 µg/L (este límite será aplicable a todo el país de forma progresiva hasta el 2029). En México, se han encontrado fuentes de agua potable con concentraciones superiores a 50 µg/L en varios estados de la república tales como, Baja California Sur, Chihuahua (Delicias, Meoqui, Julimes), Coahuila (Torreón, Santa Ana), Nuevo León (Monterrey), Durango (Gómez

Palacio), Zacatecas, Hidalgo, Morelos, Guanajuato (Acámbaro), Sonora (Hermosillo, Guaymas, Obregón) y San Luis Potosí (Villa de la Paz- Matehuala) (Camacho et al., 2011).

La única opción para reducir los niveles de arsénico en el agua potable en el mundo consiste en detectar la presencia de As en fuentes naturales e instalar sistemas de eliminación de arsénico, ya sea centralizados o domésticos, y garantizar la confinación adecuada del arsénico. Hay un número creciente de investigaciones enfocadas en la eliminación de arsénico de los suministros domésticos o pequeños, aunque todavía hay pruebas limitadas sobre la medida en que dichos sistemas se utilizan de manera efectiva durante períodos sostenidos de tiempo y si es posible adaptarlos a los sistemas de tratamiento de agua convencionales.

1.2 Procedimientos convencionales para la remoción de las especias inorgánicas de Arsénico en agua.

Los procesos más utilizados para la remoción de arsénico incluyen: coagulación con aluminio y sales de hierro (III), el ablandamiento con cal, ósmosis inversa, electrodiálisis, adsorción sobre alúmina activada, carbón activado y óxidos férricos granulares, etc. Estas técnicas convencionales, tienen algunas ventajas en el proceso, pero también tienen varios inconvenientes, como el pre-ajuste de pH, generación de subproductos tóxicos y carcinogénicos (trihalometanos), interferencias con otros aniones (silicato, fosfato y sulfato), problemas relacionados con la regeneración, requerimiento de pre-oxidación de As(III) a

As(V), alto costo de operacional y mantenimiento así como la generación de grandes volúmenes de agua de lavado o lodos (Kobya, Demirbas, & Ulu, 2016).

Dentro de todas estas tecnologías, la adsorción se ha convertido en uno de los procesos más utilizados para la eliminación de arsénico de las aguas subterráneas, debido que no requiere la adición de otros compuestos químicos al medio y a la posibilidad de utilizarse en sistemas para tratar agua en comunidades pequeñas o en sistemas de filtros domésticos. El carbón activado es el adsorbente preferido debido a su elevada área superficial, estabilidad química y física, la posibilidad de modificar su química superficial, así como por su bajo costo (Fan et al., 2016).

1.3 Adsorción de Arsénico utilizando materiales a base de Carbono.

La aplicación de carbones activados en el tratamiento de aguas contaminadas ha sido ampliamente estudiada para la remoción de iones inorgánicos, así como de contaminantes orgánicos. En el caso del arsénico, existen varios reportes sobre el uso de ciertos tipos de carbón activado para la remoción de arsénico en agua, con diferentes niveles de eficiencia en el proceso. Pattanayak y colaboradores (2000), determinaron que la adsorción de arsénico por materiales carbonosos porosos depende de la especie de arsénico en solución (es decir, As(III) o As(V)), el grado de oxidación de la superficie de carbono, la concentración de arsénico, el pH, así como la temperatura de la solución (Pattanayak et al., 2000). Por otro lado, se ha observado que carbones activados con grupos oxigenados en su superficie, suelen dar lugar a una mayor adsorción de As(III) que de As(V) (Bain, Calo, Spitz-Steinberg, Kirchner, & Axen, 2010).

A pesar de su simplicidad, los métodos de adsorción, por lo general resultan ineficientes en la reducción de la concentración de arsénico a niveles aceptables (ppb), además que requieren condiciones muy restrictivas operacionalmente (pH, temperatura, baja selectividad, capacidad de regeneración, etc.) (Litter et al., 2010). Esto ha impulsado la investigación de tratamientos híbridos que puedan utilizarse para la remoción de arsénico a bajas concentraciones. Un ejemplo de estos procesos son las tecnologías de separación impulsadas por la acción de un campo eléctrico, tales como la electrodiálisis (ED) y desionización capacitiva (DIC) o electroadsorción (C.-S. Fan et al., 2016).

1.4 Adsorción electro-asistida, un nuevo enfoque de las propiedades de adsorción y electroquímicas del carbón activado granular.

La adsorción asistida electroquímicamente, es un proceso de adsorción superficial inducido por el cambio de potencial eléctrico (polarización) de un electrodo, en el que la carga superficial de los electrodos se modula mediante la aplicación de un voltaje eléctrico o corriente eléctrica en una celda electroquímica (Hou y Huang, 2013). Este proceso es similar a la adsorción con carbón activado, solo que en este caso entran en juego un mecanismo de adsorción impulsado por la fuerza eléctrica generada en la interfase electrodo/electrolito y el efecto del gradiente de concentración entre el adsorbente y el adsorbato. En ambos casos, el equilibrio ocurre como resultado de la saturación de la superficie del material de carbono (Jia y Zhang, 2016). En la **Figura 1.4** se muestra un esquema general del principio operativo de estos sistemas en el ciclo de operación, etapas de electroadsorcion y desorción para la regeneración de los materiales de carbón.



Figura 1.4. Principio operativo en el proceso de adsorción electro-asistida, modificada de (Sharma et al., 2015).

El conocimiento profundo sobre la región interfacial electrodo-electrolito es de suma importancia para entender, modelar y simular los fenómenos de adsorción. En medios acuosos, la mayoría de las partículas estarán cargadas eléctricamente, originando una distribución no uniforme de iones a su alrededor, a este fenómeno se le denomina formación de una doble capa eléctrica.

Para entender y explicar el proceso de adsorción electroquímicamente-asistida es necesario explicar el concepto de la doble capa eléctrica y los modelos de adsorción. La doble capa eléctrica (EDL, por sus siglas en inglés) es un concepto básico en electroquímica. Desde 1879, se propuso el primer modelo de la interfase de electrodo/electrolito por von Helmholtz y más tarde presentado como el modelo de Gouy-Chapman-Stern en 1913. Este modelo explica que al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos hay una polarización de éstos, acumulándose carga en su superficie, al existir una influencia de un campo eléctrico, de modo que los iones de carga opuesta a

la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones con carga del mismo signo son repelidos, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo. Esta interfase se comporta como un capacitor electroquímico. Las especies iónicas pueden aproximarse a una distancia *x* del conductor sólido, a esta distancia se le llama plano externo de Helmholtz. Enseguida de este plano se manifiesta una estructura denominada capa difusa en donde predomina un mayor ordenamiento de moléculas de disolvente y de iones, en comparación con el bulto de la solución que le precede. Estas capas de iones frente a la superficie polarizada del electrodo y este sistema toma el nombre de doble capa eléctrica (Helmholtz fue el primero en suponer su existencia) (Porada et al., 2013). En la Figura 1.5 se observa un esquema que representa el modelo de la doble capa eléctrica, puede mejorar notablemente la capacidad de adsorción de los carbones activados sin ser necesaria su impregnación con oxi(hidróxidos) metálicos, por ejemplo, puesto que, en función del potencial aplicado, se modifica la densidad electrónica del adsorbente, lo que favorece la interacción con las especies iónicas en la disolución (Foo y Hameed, 2009).



Figura 1.5. Descripción de los modelos de doble capa eléctrica en electrodos porosos: a) Estructura de la doble capa eléctrica (EDL) de acuerdo a la teoría de Gouy - Chapman -Stern por una sola doble capa eléctrica plana y b) modelo aplicado en electrodos porosos, tomada de (Porada, et al., 2013).

El rendimiento en el proceso de electroadsorción es fuertemente dependiente de las propiedades físicas y químicas de los materiales de los electrodos, dentro de lo que se incluye, la disposición de los poros, el área superficial específica, y la distribución del tamaño de poro. Es bien sabido que los materiales de carbono tienen características preferibles, tales como el área superficial alta y alta conductividad eléctrica, para su implementación en la adsorción electro-asistida. Diversos materiales de carbono nanoporoso se han utilizado como electrodos en estudios de adsorción electro-asistida, entre los que se incluyen: aerogel a base de carbono, carbones activados, fibra de carbono, carbones mesoporosos, nanotubos de carbono, y grafeno. Estos materiales son adecuados para el proceso debido a su alta conductividad eléctrica y área de superficie específica. Sin embargo, no toda el área superficial es utilizada de manera eficiente durante los procesos, debido a la existencia de microporos, el efecto de la superposición de la doble capa eléctrica, o el desorden en el arreglo de los poros, lo que afectará las propiedades en el proceso global de adsorción (Z. Peng et al., 2011).

En diversos estudios se ha observado que la elevada área superficial de los electrodos de materiales carbonosos es aportada principalmente por la presencia de mesoporos (poros de diámetro entre 2 y 50 nm) y microporos (poros de diámetro menor que 2 nm). Cuando el tamaño de los poros se aproxima a la dimensión del espesor de la doble capa eléctrica, la doble capa eléctrica de las paredes internas de los nanoporos se superpone (Figura 1.6). Esta superposición de la doble capa eléctrica disminuye la tasa de transporte de iones y también el número de iones en el interior de los poros cargados en equilibrio con el seno de la solución. Por lo tanto, la superposición de la doble capa eléctrica es un factor clave que influye en el comportamiento capacitivo y la capacidad de electroadsorción así como el

34
área superficial efectiva para electroadsorción de iones (Biesheuvel, et al., 2012; Hou & Huang, 2013).



Figura 1.6. esquemas de la doble capa eléctrica a) modelo clásico de Gouy-Chapman-Stern y b) modelo modificado de Donnan (mD) formulado en 2011 (Biesheuvel, et al., 2012).

Otro factor importante en el proceso de remoción de iones mediante electroadsorción es la naturaleza de las soluciones electrolíticas, ya que algunos investigadores se han centrado sobre los efectos de la carga eléctrica y el tamaño de los iones en el proceso de electroadsorción. En primer lugar, (Gabelich et al., 2002) reportaron que, al utilizar electrodos de aerogel a base de carbono, el tamaño de los iones hidratados en una solución (más específicamente, por la relación de tamaño iónico y diámetro de poro) controla principalmente la preferencia de electroadsorción en un entorno competitivo, es decir, en presencia de otros iones en solución. Los iones monovalentes con radio hidratado más pequeño se eliminaron de manera más eficiente que los iones multivalentes con radios hidratados mayores. Por el contrario, otros investigadores han demostrado que los iones

multivalentes se adsorben preferentemente en electrodos de carbono con carga eléctrica superficial, lo que lleva a una mayor capacidad de eliminación que la de iones monovalentes. Por lo tanto, estas tendencias opuestas sobre una adsorción preferencial, exhiben la necesidad de mayores estudios sobre la selectividad en el proceso de adsorción electro-asistida de diferentes iones, especialmente en un ambiente competitivo (Zafra et al., 2013).

Actualmente, el proceso de adsorción electro-asistida se ha convertido en un área de rápido desarrollo en numerosos campos de la investigación y la industria, que encuentra diversas aplicaciones en las áreas de la catálisis, la producción de equipos informáticos, diagnóstico médico, sensores biológicos, almacenamiento de hidrógeno, producción de energía, desalinización y procesos de remoción de contaminantes en agua (Foo y Hameed, 2009). Un número importante de estudios han reportado que el proceso de adsorción mediante el uso de electrodos de carbón activado remueve con eficiencia los iones no deseados o contaminantes ionizados, tales como, compuestos orgánicos (fenol, p-nitrofenol, colorante naranja ácido 7, etc.), sales inorgánicas de cromo, uranio e iones cúpricos. Otras de las aplicaciones más importantes son como medio para la desalinización de agua salobre y en la eliminación de la dureza de aguas subterráneas (Foo y Hameed, 2009). En la Tabla 1.2 se muestran algunos ejemplos de adsorbatos y adsorbentes utilizados para evaluar el efecto del proceso de electroadsorción.

Adsorbente	Adsorbato	Capacidad máxima de adsorción (mg/g)	Referencia	
Tela de carbón activado	Cobre (II)	24.7	(Huang y Su, 2010)	
Carbón activado microporoso	Fluoruros (F ⁻)	ND	(Tang et al., 2015)	
Carbón activado microporoso	Nitrato (NO ₃ -)	ND	(Tang et al., 2015)	
Spectracarb 2225 (tela de carbón activado)	Cromo (VI)	7.3	(Afkhami y Conway, 2002)	
Fibras de carbón activado	Uranio	5.0	(Xu et al, 2000)	
Spectracarb 225 (tela de carbón activado)	Nitrato (NO ³⁻) y Nitrito (NO ²⁻)	1.1 0.8	(Afkhami, 2003)	
Composito de TiO ₂ / fibra de carbón activado	Arsénico (V)	8.09	(L. Peng et al., 2015)	
Tela de carbón activado	Potasio (K ⁺)	0.0022	(Hou y Huang, 2013)	
Tela de carbón activado	Sodio (Na⁺)	0.0030	(Hou y Huang, 2013)	
Tela de carbón activado	Magnesio (Mg ²⁺)	0.0015	(Hou y Huang, 2013)	

Tabla 1.2. investigaciones previas de electroadsorción de iones inorgánicos sobre carbón activado (ND: No determinado).

1.5 Remoción de Arsénico o especies de arsénico (Arsenito o arseniato) en agua utilizando el proceso de adsorción electroquímicamente asistida.

En el caso del arsénico solo han sido publicados cinco trabajos relacionados con el proceso de electroadsorción de este contaminante utilizando materiales porosos de carbono (ver Tabla 1.3) (Morallón et al., 2009; Bain et al., 2010; Beralus et al., 2014; Fan et al., 2016;). La investigación realizada por Morallón y col. (2009), tuvo como objetivo principal el estudiar los mecanismos de interacción del As con la superficie de carbono y las reacciones electroquímicas. El trabajo experimental se realizó utilizando una microbalanza de cristal

de cuarzo electroquímica, los materiales de los electrodos fueron platino y carbón black en un arreglo de celda de tres electrodos.

Por otro lado, en el trabajo de Bain y col. (2010), se reportan los resultados de la adsorción, electroadsorción y electrodesorcion de As de forma individual y también en presencia de Ni, Fe, Cr utilizando carbón activado granular como material de los electrodos (Bain et al., 2010). La electroadsorción se llevó a cabo en una celda para operación en lote utilizando electrodos a base de Pt y potenciales anódicos que van desde 1.0 hasta 1.5 V *vs.* ENH. La remoción máxima alcanzada fue de más de un 80 %, a partir de una solución que contenía 85.7 g/L de As, después de imponer un potencial anódico de 1.5 V *vs.* ENH durante 24 h.

Asimismo, Beralus y col. (2014), estudiaron el proceso de electroadsorción de As en una celda tipo filtro prensa, utilizando carbón activado granular como material adsorbente y electrodos de Pt/Ti y grafito. En dicho reporte se muestra que la capacidad de remoción de arsénico se ve incrementada hasta en un 60% mediante el proceso de electroadsorción comparado con un 39% para un proceso convencional de adsorción alcanzando una concentración de As de 18 μ g/L muy cercana a la que establece el límite permisible de 10 μ g/L (Beralus, et al., 2014).

As (II)	As (III) , As (V)	As (V)	As (V)	As (II, V)	Especie
Polvo de carbón activado (madera), composito con PVDF	Composito F400- PVDF	Composito TiO ₂ -fibras de CA (Carbón activado)	GAC (Carbón activado granular)	GAC (Carbón activado granular)	Material de electrodo
1331	964	71.63	880	650	Área superficial (m².g)
1.0	1.2	1.5	1.5	1	Potencial aplicado (voltaje)
75 mg.L ⁻¹	0.13		55 µg.L ⁻¹	100 нg.L ^{.1} 100 нg.L ^{.1}	Concentración inicial
	77		50	16 83.2	% de remoción
4.73	0.002	8.09	0.0031	0.066 0.337	Capacidad de electroadsorción
45 min	50 min		24 h	25.3 h 18.6 h	Tiempo de operación
	7	,	8.2	4.5	PH
U	4	ω	2	H	Referencia

Tabla 1.3 Investigaciones previas de estudios de adsorción electroquímicamente asistida de Arsénico Total, arseniato o arsenito sobre carbón activado (ND: No determinado).

1 Referencias tabla: 1)(Bain, Calo, Spitz-Steinberg, Kirchner, & Axen, 2010), , 2) (J. M. Beralus, Ruiz-Rosas, Cazorla-Amorós, & Morallón, 2014), 3) (J. M. Beralus et al., 2014), 4) C. S. Fan, Tseng, Li, & Hou, 2016), 5) (Dai et al., 2018).

En estudios más recientes, L. Peng y col (2015), alcanzaron un máximo en la remoción de la especie As(V) de 8.09 mg/g utilizando como electrodo un composito de TiO₂/ACF; comparado con el ACF puro, en donde el composito incrementó al doble la capacidad de adsorción de As(V). De la misma manera Fan y col. (2016), realizaron un estudio cuyo objetivo principal era comprender el proceso de electroadsorción de las dos principales especies iónicas del arsénico As(III) y As(V). La capacidad de remoción alcanzada al aplicar un potencial de 1.2 V fue de 2.47×10^{-2} mg/g para la especie As(V), mientras que para la especie de As(III) fue de 1.37×10^{-2} mg/g. La mayor eficacia en la remoción de As(V), se atribuyó a la formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/solución, ya que la eliminación de As(III) se puede lograr por su oxidación a As(V) y posterior electroadsorción como As(V) en la superficie del electrodo cuando este se polariza positivamente (L. Peng et al., 2015; Fan et al., 2016).

1.6 Motivación científica para el desarrollo de esta investigación.

La ocurrencia natural o geogénica de las especies inorgánicas de arsénico en las aguas subterráneas es un problema mundial debido a los graves efectos sobre la salud humana y la vida silvestre. Sus efectos tóxicos pueden conducir a trastornos de la piel y de los sistemas vascular y nervioso, así como el desarrollo de cáncer. Los modelos de predicción global de arsénico con estadísticas de uso doméstico de agua subterránea, han estimado que actualmente entre 94 y 220 millones de personas están potencialmente expuestas a altas concentraciones de arsénico y se espera que este número se incremente en los próximos años (Podgorski & Berg, 2020). Debido a que el agua subterránea se utiliza con mayor frecuencia para el riego de cultivos y para amortiguar la escasez de agua ocasionada por el cambio climático, es necesario realizar acciones concretas en la identificación de

zonas contaminadas y la creación de soluciones prácticas para la remoción del arsénico en agua.

El carbón activado granular de origen bituminoso es un material económico y de amplio uso en el tratamiento fisicoquímico del agua, debido a su capacidad para adsorber iones inorgánicos tales como el arseniato, ya que este material carbonoso contiene un cierto porcentaje de compuestos inorgánicos inmovilizados en su superficie en forma de óxi(hidróxidos) metálicos que contribuyen a quimisorber a dicho adsorbato. Por otro lado, desde hace algunos años se han investigado las aplicaciones de estos materiales como materiales de electrodos debido a sus propiedades conductoras y elevada área superficial, ya que actúan como capacitores electroquímicos de doble capa eléctrica, con lo cual acumulan iones en su superficie. El proceso resultante, denominado adsorción electroquímicamente asistida o electroadsorción ha demostrado ser una alternativa viable, para resolver la problemática ambiental asociada al arsénico y otros contaminantes iónicos. Los estudios hasta ahora realizados sobre adsorción electroquímicamente asistida (desionización capacitiva, electroadsorción, etc.) han tenido un enfoque sobre todo en utilizar materiales en forma de compositos, añadiendo polímeros como el PVDF mediante su disolución en disolventes orgánicos como la dimetil formamida, para dispersar en ellos el carbón activado y lograr su aglomeración mediante la evaporación de dicho disolvente. Además, se han utilizado colectores de corriente costoso, tales como platino y titanio. En diversos reportes se ha encontrado que los electrodos con 80 % CA, 10 % aditivo conductor y 10% de difluoruro de polivinilideno (PVDF) o politetrafluoroetileno (PTFE) como aglutinante, originan que la porosidad disminuya de 11 a 25 % (Figura 1.7a). La curva PSD (Figura 1.7b) demuestra que todos los poros están significativamente bloqueados cuando se utiliza PVDF, lo cual se enfatiza especialmente para los microporos responsables de la

41

adsorción de iones y la acumulación de carga en la doble capa eléctrica. Como consecuencia, se ha demostrado que las propiedades texturales debido a la presencia del aglomerante afectan el desempeño electroquímico de los electrodos de carbón activado granular. Esto, además de incrementar los costos, tiene un alto impacto ambiental debido a su toxicidad tanto a humanos como animales. Por otro lado, el uso de estos aditivos altera las propiedades de los materiales de carbón activado, sobre todo porque se genera la pérdida de área superficial (cercana al 25 %) y el cambio a las propiedades de química superficial y electroquímicas. Es por ello, por lo que en este trabajo se evitó el uso de agentes aglomerantes para la compactación del carbón activado granular que se empleó como electrodo, lo cual se describirá más adelante.



Figura 1.7. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno obtenidas a 77 K (a) y distribución de tamaño de poro en base a cálculos con la teoría de funcionales de la densidad sólida (QSDFT) (b) de electrodos sin aglutinante AC, y con aglutinante: AC-PTFE y AC-PVDF. También se reporta el área BET de los electrodos

Por otro lado, el uso de estos aditivos puede enmascarar los cambios ocurridos durante el proceso de polarización del electrodo, así como apantallar las cargas de los grupos funcionales superficiales. La química superficial de los materiales de carbón activado son

un factor clave en el proceso de adsorción por atracción electroestática, por lo que conocer su efecto durante la polarización eléctrica también es parte fundamental de este trabajo. Es importante tomar en cuenta, las reacciones redox que pueden experimentar dichos grupos, desde el punto de vista del mecanismo de electroadsorción, ya que dichas reacciones pueden ser consideradas parásitas, cuando se busca un mecanismo predominantemente capacitivo sobre el electrodo adsorbente. Por lo anterior, en este trabajo de tesis se buscó retirar el aglomerante, y buscar una alternativa para diseñar el electrodo adsorbente de tipo granular para emplearlo en la adsorción electroasistida de arsénico, como modelo de estudio único en solución y en mezcla con otros iones de importancia ambiental.

1.7 Hipótesis.

El diseño de un electrodo empacado de carbón activado granular, sin aglomerantes ni aditivos conductores permitirá evaluar el efecto del potencial eléctrico aplicado y la carga superficial durante el proceso de adsorción de As(V) electroquímicamente asistida. El control de la química superficial del carbón activado granular (debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados superficiales) permitirá definir un valor de potencial eléctrico en el que se encuentre el equilibrio entre el proceso de adsorción y las reacciones parasitas que ocasionan una disminución en la capacidad de adsorción del ion arseniato en mezclas con otros aniones.

1.8 Objetivo General.

Incrementar la capacidad de adsorción de arseniato mediante la manipulación del potencial eléctrico y de la química superficial del carbón activado granular F400 en un ambiente competitivo de iones, utilizando un sistema de adsorción electroquímicamente asistida amigable con el ambiente sin el uso de polímeros, aditivos conductores, ni solventes orgánicos.

1.9 Objetivos específicos.

- Diseñar un electrodo empacado para realizar estudios de caracterización electroquímica de los materiales granulares de carbón activado, el cual permitirá evaluar los materiales de carbón sin la influencia de aditivos conductores, polímeros y solventes orgánicos.
- Modificar la distribución de grupos funcionales oxigenados superficiales del carbón activado granular sin alterar sus propiedades texturales y determinar su efecto en las propiedades electroquímicas de los materiales.
- Evaluar el efecto de los grupos funcionales oxigenados en el proceso de adsorción electroquímicamente asistida del arseniato con y sin la aplicación de potencial eléctrico.
- Determinar un valor de potencial eléctrico en el que se incrementa la adsorción del arseniato, sin promover la rápida oxidación electroquímica del carbón activado.
- Evaluar el efecto de la presencia de otros aniones de importancia ambiental en la capacidad de adsorción electroquímicamente asistida del arseniato, en mezclas binarias y terciarias equimolares.

Capítulo 2. Diseño y caracterización de electrodos empacados de carbón activado granular.



2.1 Electrodos utilizados en sistemas de adsorción electroquímicamente asistida de contaminantes iónicos en agua y sistemas de deionización capacitiva.

El primer enfoque por abordar en el presente trabajo de investigación fue el diseño del electrodo de trabajo que sería utilizado en los sistemas de adsorción electroquímicamente asistida. Desde la concepción del proyecto se pensó en un sistema que fuera económico y amigable con el ambiente, por lo que esta etapa fue critica en el desarrollo de la investigación.

En la literatura se reportan estudios de análisis de ciclo de vida sobre la tecnología de desionización capacitiva o electroadsorción, los cuales han revelado que la utilización de materiales costosos y el uso de solventes orgánicos son los principales responsables de los impactos ambientales generales en el sistema, En la fabricación de los electrodos es común el uso de N, N-Dimetilacetamida, el cual es un disolvente orgánico. Los mismos estudios concluyen que la sustitución o eliminación del disolvente decrece significativamente el impacto con respecto a la toxicidad humana y los impactos de la ecotoxicidad (Shiu et al., 2019; Yu et al., 2016).

Otro aspecto para considerar es el efecto del uso de aglomerantes y aditivos conductores en las propiedades electroquímicas de los electrodos. Estas sustancias se utilizan para formar electrodos sólidos y agrupar a las partículas de carbón activado granular permitiendo el contacto para su polarización eléctrica. El uso de aglutinantes poliméricos y aditivos conductores puede acarrear algunas desventajas, las más reportadas son el bloqueo de los poros y la consiguiente pérdida de área superficial (alrededor del 25%) (Abbas, Pajak, Frackowiak, & Béguin, 2014). Otro efecto importante incluye la disminución de la

46

conductividad eléctrica y el aumento de la resistencia a la transferencia de masa (Wang & Na, 2014).

2.2 Electrodos tridimensionales de carbón activado sin aglomerantes o aditivos conductores.

Durante las últimas dos décadas, las tecnologías electroquímicas han logrado grandes avances en el tratamiento de aguas residuales, especialmente para el decremento del uso de sustancias biorefractarias, lo cual repercute en una alta eficiencia, mayor cuidado del ambiente, y una mayor versatilidad. A pesar de estas ventajas, todavía existen algunas deficiencias que limitan la aplicación industrial, como la corta vida útil de los materiales de los electrodos y la baja eficiencia en la aplicación de la corriente eléctrica. Además, algunos inconvenientes intrínsecos como la limitación de la transferencia de masa, el pequeño rendimiento espacio-tiempo, la baja relación área-volumen y el aumento de la temperatura durante el proceso no pueden resolverse satisfactoriamente en un reactor electroquímico convencional, especialmente cuando el agua residual es de baja conductividad.

El estudio de electrodos tridimensionales (3D) o lecho empacado eléctrico proporciona una excelente solución a las desventajas que limitan la aplicación del electrodo bidimensional (2D). En comparación con el electrodo 2D, el empleo de carbón activado granular (GAC) o partículas metálicas también puede mejorar la conductividad y la transferencia de masa, y por consiguiente, la adsorción de contaminantes. Además, las grandes áreas superficiales específicas de estas partículas pueden proporcionar más sitios reactivos que el electrodo 2D para la adsorción de contaminantes o incluso promover reacciones catalíticas, lo que resulta en una mayor eficiencia de remoción. Desde la aparición del electrodo 3D, su

desarrollo ha sido relativamente más lento en comparación con el sistema 2D, pero en los últimos años ha atraído una atención considerable debido al interés en la protección del ambiente. En la Figura 2.1 se muestran algunas configuraciones comunes de electrodos 3D o de lecho empacado (Chao Zhang et al., 2013).



Figura 2.1 reactores con electrodos tridimensionales utilizados con partículas de carbón activado granular.

2.3 Materiales y métodos.

2.3.1 Materiales de carbón activado granular F400.

En este estudio se utilizó filtrasorb-400 (F400) un carbón activado granular comercial (GAC) de Calgon Carbon Corporation. Previo a su uso, el carbón se lavó con agua desionizada para eliminar las partículas finas y posteriormente se secó en una estufa a 60 °C durante al menos 24 h. Posteriormente se tamizó para obtener un tamaño de partícula de 250-500 µm (30 x 60 US Mesh). Este material carbonoso de origen bituminoso contiene un determinado porcentaje de hierro, que se determinó antes y después de los tratamientos descritos a continuación, mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (Varian 710ES ICP-OES), tras haber realizado una digestión ácida.

El adsorbato utilizado en este estudio fue arseniato de sodio dibásico, proporcionado por Sigma Aldrich, disuelto en agua desionizada ajustada a pH 7 con solución de NaOH 0.1 M. Todas las sustancias (H₂SO₄, K₂SO₄, NaCl y Na₂SO₄) utilizadas en los experimentos fueron grado reactivo, y las soluciones se prepararon utilizando agua desionizada con una conductividad de 15 µS cm -1. En las siguientes secciones se describen los dos prototipos de electrodos de trabajo diseñados en este trabajo y el estudio de sus propiedades electroquímicas, para determinar el prototipo viable que se empleó en estudios de electroadsorción de arseniato en lote, los cuales se describen el Capítulo 3. También es importante mencionar que la caracterización textural y los estudios de caracterización de química superficial de los materiales se describe en la sección de materiales y métodos capítulo 3.

2.3.2 Tratamiento del material de carbón activado granular F400.

Para modificar la química superficial del carbón activado granular F400 se realizaron tratamientos: uno de oxidación química y otro de reducción térmica con el fin de cambiar la distribución de grupos funcionales oxigenados superficialmente y por tanto la distribución de carga superficial. El carbón activado prístino (F400 P) se utilizó como muestra de control. El tratamiento de oxidación del AC F400 se realizó utilizando una solución de HNO₃8 M en contacto con dicho material a 80 °C durante 0.5 h (Rangel-Mendez & Streat, 2002). El reactor se enfrió inmediatamente después de decantar la solución y el material resultante se lavó repetidamente con agua doblemente desionizada hasta alcanzar un pH constante neutro. Posteriormente, las muestras se secaron en una estufa a 60 °C durante 24 h y se almacenaron en un desecador antes de su uso. Aquí, el material oxidado se denominó F400 OX.

El tratamiento térmico se llevó a cabo en un reactor tubular (Horno tubular HTR 11/75-Carbolite), en una atmósfera de mezcla H_2 /Ar (relación en volumen 10/90). El tratamiento térmico se inició calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 650 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. El material reducido se mantuvo a 650 °C durante 30 min antes de enfriarse bajo flujo de H_2 /Ar y se almacenó en un desecador antes de su uso. La muestra resultante se denominó F400 TT.

2.4 Resultados.

2.4.1 Electrodo prototipo I.

Los electrodos de carbón activado F-400 del electrodo prototipo I, se elaboraron empacándolos en una malla de politetrafluoroetileno o teflón (ET8120 White PTFE Mesh, industrial netting) utilizando como colector de corriente una placa de grafito, para las conexiones se utilizó alambre de cobre (ver Figura 2.2). El área expuesta del material de carbón activado fue de 1.5 x 1.0 cm, con una masa total de 0.096 g. El procedimiento de empaque utilizando la malla de teflón permite que el material tenga contacto solo por la presión aplicada durante el proceso de empaquetamiento evitando el uso de aglomerantes y solventes orgánicos.



Figura 2.2. configuración de electrodos empacados de carbón activado granular, utilizando malla de teflón y placa de grafito como colector de corriente.

En todos los experimentos de caracterización electroquímica se utilizará una celda con arreglo de tres electrodos, en H₂SO₄ 1 M como medio electrolítico al que se hará burbujear argón de forma periódica. El electrodo de referencia será un electrodo de Hg/HgSO4 (K₂SO4 sat.) y como contra electrodo se utilizará un electrodo idéntico al electrodo de trabajo (es decir empacado con la malla de teflón). Los experimentos electroquímicos serán realizados con un potenciostato VSP Modular de 5 canales (potenciostato/Galvanostato/EIS), de la marca Bio-Logic Science Instruments. Las técnicas

electroquímicas que se utilizarán para estudiar a los materiales de carbón activado son: voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica.

El estudio voltamperométrico de los electrodos se realizara para evaluar la capacitancia de los materiales de carbón, realizando una serie de voltamperometrias cíclicas a diferentes velocidades de barrido (1, 2, 5, 10, 20, 50 y 100 mVs⁻¹). La capacitancia específica de los electrodos de carbón activado F-400 se calculará con base a los resultados obtenidos en el estudio voltamperométrico, utilizando la siguiente formula:

$$C = \frac{I}{v m}$$

donde *I* (mA) es la corriente, *v* es la velocidad de barrido en mV/s y m es la masa del electrodo (Rasines et al., 2012). Por otro lado, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se utilizó para analizar las propiedades cinéticas del proceso de electroadsorción y determinar la contribución de los mesoporos y microporos a la capacitancia electroquímica (Rasines et al., 2012).

En la Figura 2.3 se muestran los voltamperogramas del i) electrodo de carbón activado (CA) empacado en la malla de teflón utilizando como colector de corriente una placa de grafito y ii) mismo electrodo pero sin el material de carbón activado. Mediante este experimento se evaluó la capacitancia del F-400 y como puede observarse en la Figura 8 la presencia del carbón activado incrementa la corriente, obteniendo un comportamiento típico de los capacitores de doble capa eléctrica (EDLC).



Figura 2.3. voltamperometría cíclica de electrodo empacado con carbón F-400 (rojo) y del colector de corriente sin carbón activado (negro). Velocidad de barrido 1 mVs⁻¹

En la Figura 2.4 se muestra la capacitancia específica calculada para el electrodo de CA en $H_2SO_4 1$ M, a una velocidad de barrido de 1 mvs⁻¹, la masa del electrodo utilizado fue de 0.096 g. En la misma figura puede observarse una respuesta voltamperométrica cercana a una forma rectangular típica de capacitores de doble capa eléctrica. Por otro lado, los valores de capacitancia obtenidos son similares a reportados en la literatura para materiales de carbón activado granulares en medios ácidos , los cuales se encuentran en un rango de 80 a 120 Fg⁻¹ en medios ácidos (Noked, et al., 2011).



Figura 2.4: voltamperometría cíclica resultante de restar la respuesta voltamperométrica del colector de corriente a la obtenida por el F-400. Velocidad de barrido 1 mVs⁻¹.
Condiciones experimentales (M = 0.03 g, V = 0.025 L, v = 1 mV s⁻¹, a 25 °C, en solución saturada de argón, se utilizó como contraelectrodo un electrodo igual al de trabajo).

2.4.2 Electrodos prototipo II: Electrodos empacados en acero inoxidable de carbón activado granular.

Los electrodos de trabajo prototipo II (ánodos), fueron elaborados siguiendo los mismos principios que el electrodo prototipo I, es decir sin el uso de aglomerantes (polímeros) ni aditivos. En este sistema se utilizó acero inoxidable 304 como colector de corriente y contenedor de partículas de los materiales de carbón. . En los estudios más recientes sobre análisis de ciclo de vida de procesos de desionización capacitiva y electroadsorción, se ha mencionado que el uso de colectores de corriente costosos (titanio, platino, etc.) son las principales limitantes en la aplicación y escalamiento de esta tecnología (Yu et al., 2016). En la Figura 2.5 se muestra un esquema de los electrodos utilizados en los experimentos de caracterización electroquímica. El tamaño de los electrodos empacados fue de 2.5 cm x

2.5 cm, con una masa de GAC de 300 mg y 1.0 cm x 1.0 cm con 30 mg, para las cinéticas de electroadsorción y estudios electroquímicos de caracterización, respectivamente.



Figura 2.5: Esquema de electrodos de acero inoxidable 304 empacados con partículas de los materiales de carbón F400 ST, TT y Ox.

2.4.3 Caracterización Electroquímica, Determinación de capacitancia gravimétrica mediante voltamperometría cíclica

La capacitancia gravimétrica de los electrodos de trabajo GAC (F400 P, F400 OX y F400 TT) se obtuvieron mediante respuestas de voltamperometría cíclica en una solución electrolítica de 0.1 M K₂SO₄ a pH 7, dentro de un intervalo de -0.2 a 0.6 V vs. NHE a una velocidad de barrido de 1 mV s⁻¹. Se realizó un blanco en ausencia de carbón activado, observándose una mínima contribución a la capacitancia derivada de la malla de acero inoxidable utilizada como colector de corriente (Figura 2.6).



Figura 2.6. Voltamperograma de malla de acero inoxidable sin carbón activado en solución de K_2SO_4 0.1 M a pH 7 y temperatura ambiente, a una velocidad de barrido de 1 mV.s⁻¹ en solución saturada de argón.

Los voltamperogramas que se muestran en la Figura 2.7 exhibieron una forma rectangular casi típica de un capacitor de doble capa, para todos los electrodos. Sin embargo, el F400 TT presentó una forma más ancha y rectangular, lo que se puede notar en los potenciales de los bordes, lo que implica un proceso de carga del electrodo fue menos resistivo. Las capacidades calculadas fueron 7.38, 23.7 y 29 F g ⁻¹ para F400 OX, F400 P y F400 TT, respectivamente. Estos valores aumentaron con la disminución de la concentración de funcionalidades de oxígeno en la superficie de los materiales.



Figura 2.7. Voltamperometría cíclica de electrodos de GAC (F400 P, F400 TT y F400 OX) en solución 0.1 M K₂ SO₄, pH 7. Condiciones experimentales (M = 0.03 g, V = 0.025 L, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, a 25 °C, en solución saturada de argón, se utilizó como contraelectrodo una malla de acero inoxidable).

Un mayor contenido de grupos oxigenados superficiales puede dificultar el transporte de contraiones a la interfase polarizada, constituida principalmente por microporos en un material muy amorfo con poros tortuosos. Por otro lado, la superficie del F400 TT mostró un aumento de la capacitancia del 25 % en comparación con el electrodo F400 P, lo que se atribuye a la reestructuración del dominio con átomos de carbono con hibridación sp² debido a la volatilización de los grupos funcionales oxigenados, dando como resultado una estructura con menos defectos que permite una mejor disposición de los iones superficiales. Investigaciones anteriores informaron que una transición entre un estado aislante y uno conductor en materiales de carbón activado generalmente ocurre cuando los materiales carbonosos se calientan hasta alrededor de 600-700 °C. La eliminación de heteroátomos atractores fuertes de electrones (principalmente funcionalidades ácidas, como los ácidos

carboxílicos) de la superficie del carbono favorece la deslocalización de electrones y la conductividad eléctrica mejora notablemente .(Sánchez-González, Stoeckli, & Centeno, 2011).

Por otro lado, el electrodo F400 OX presentó una respuesta voltamperométrica *cuasi* - reversible con un aporte capacitivo en un medio electrolítico ácido de H₂SO₄ 1 M (Figura 2.8). Los otros dos electrodos presentaron respuestas casi rectangulares asociadas a un capacitor electroquímico que opera con un mecanismo de carga de la doble capa eléctrica, con capacidades específicas de 75 y 95 F g⁻¹, para F400 P y F400 TT, respectivamente predominantemente. Lo interesante de este estudio es trabajar en un intervalo de potencial en el que no se llevan a cabo reacciones faradaicas importantes o rápidas. Ese es el caso del electrodo F400 TT, que mostró el mejor desempeño en los electrolitos neutros y ácidos, con un aumento del 25% y 26% respectivamente, en capacitancia en comparación con el material prístino F400 P. Fan, *et al.*, en 2016 informaron una capacitancia de 103.3 F g⁻¹ de su electrodo de polvo de carbón activado en un medio de H₂SO₄ 1 M, que se alcanzó debido a la alta área de superficie específica BET de 964 m² g⁻¹ del material, y obtenido de una respuesta voltamperométrica casi rectangular, en la que no se observó un pico asociado a alguna reacción redox, lo que indicó que el electrodo se comportó como un capacitor ideal de doble capa eléctrica.



Figura 2.8: Capacitancia especifica calculada a partir de la respuesta voltamperométrica de electrodos de F400 ST, F400 Ox y F400 TT en H_2SO_4 1 M. Condiciones experimentales (M = 0.03 g, V = 0.025 L, v = 1 mV s - 1, a 25 °C, en solución saturada de argón, se utilizó como contra electrodo una malla de acero inoxidable).

2.4.4 Caracterización Electroquímica mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

El análisis mediante espectroscopía de impedancia electroquímica se realizó en solución electrolítica de K₂SO₄0.1 M a pH 7 para calcular la conductividad eléctrica y la capacitancia de los electrodos. Los gráficos de Nyquist de los tres electrodos (Figura 2.9) presentaron un semicírculo a altas frecuencias referente a la resistencia de transferencia de carga (Rct), que refleja la actividad electroquímica del electrodo. La línea inclinada en la región de baja

frecuencia corresponde a un proceso de difusión de Warburg (W), que está asociado con la difusión de iones en el electrodo poroso.



Figura 2.9. Diagrama de Nyquist de los tres electrodos de carbón activado granular obtenidos mediante análisis de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciostática a potencial de circuito abierto en un medio electrolítico K₂SO₄ 0.1 M, en soluciones saturadas de argón a temperatura ambiente. Condiciones experimentales (f₀ = 100 kHz, f_f = 10 mHz, M = 0,03 g, V = 0,025 L, Eamp = 10 mV, Ag/AgCl/ NaCl 3 M, como electrodo de referencia, malla de acero inoxidable como contraelectrodo). Donde la línea continua corresponde al ajuste de los datos experimentales mediante un modelo de circuitos eléctricos equivalentes.

El electrodo F400 TT mostró un semicírculo mucho más pequeño que el de los otros dos electrodos, especialmente comparado con el electrodo F400 Ox, lo que sugiere una mejora considerable en la tasa de transferencia de carga por la eliminación de grupos oxigenados superficiales y un mejor ordenamiento de la estructura de carbono, mientras que la introducción de más defectos en F400 OX condujeron a un aumento de la resistencia de

transferencia de electrones, lo que implica un carácter menos conductor para este electrodo; resultados similares de otros materiales carbonosos porosos han sido reportados. Las longitudes de la línea recta con un ángulo de 45° después del semicírculo también aumentaron para F400 OX y disminuyeron para F400 TT. El aumento de la concentración de los grupos oxigenados superficiales mejora la mojabilidad y debería disminuir la resistencia a la difusión de los iones, pero los grupos oxigenados situados en la entrada de los poros, especialmente en los ultramicroporos, pueden dificultar el transporte de iones al interior.

La Figura 2.10 ilustra la variación de la capacitancia frente a la frecuencia logarítmica. A altas frecuencias, todos los adsorbentes se comportan como resistencias, lo que significa que la oscilación del potencial es tan rápida que solo pueden ocurrir reacciones extremadamente rápidas. A frecuencias más bajas, hay suficiente tiempo para que los iones entren en los espacios más estrechos del carbón activado, aumentando la capacitancia efectiva y alcanzando un valor máximo.



Figura 2.10. Evolución de la capacitancia gravimétrica *vs.* log frecuencia en función del potencial de circuito abierto de los tres materiales carbonosos en una solución de K₂SO₄ 0.1 M. Condiciones experimentales: $f_0 = 100 \text{ kHz}$, $f_f = 10 \text{ mHz}$, M = 0.03 g, V = 0.025 L, $E_{amp} = 10 \text{ mV}$, en soluciones saturadas de argón a temperatura ambiente.

Como se puede observar, el electrodo F400 TT presentó la mayor capacitancia comparada con los demás electrodos, alcanzando un valor de 0.25 F frente a 0.013 y 0.012 F para F400 P y F400 Ox, respectivamente. Estos resultados están de acuerdo con lo mencionado anteriormente, el electrodo F400 TT tuvo un mayor orden de la estructura porosa, ya que el tratamiento térmico fue beneficioso para formar una mejor red acanalada para el transporte de electrones entre los gránulos, los cuales presentaron menor resistencia de carga, lo que provocó que al polarizarse, aplicando un campo eléctrico, se favoreciera un mayor transporte de iones y una mejor disposición de los mismos en una doble capa eléctrica.

La Figura 2.11, muestra los modelos de circuitos eléctricos equivalentes para todos los electrodos, los cuales incluyeron la resistencia de la solución, R_s, acoplada en serie a una o más capacitancias y resistencias, según el tipo de electrodo, mientras que la Tabla 2.1 enumera de valores de los componentes del circuito obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales.



Figura 2.11. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar los datos experimentales para a) SS (malla de acero), b) F400 P, F400 OX y c) F400 TT. La Figura 2.11b y 2.11c muestra el mismo circuito para los electrodos empacados F400 P y F400 OX, el cual describe las tres constantes de tiempo observadas en los diagramas de Bode (Figuras 2.8 y 2.9) e incluso visibles en los diagramas de Nyquist (Figura 2.9).

La figura 2.11 a), muestra que el colector de corriente de malla de acero presentó la primera fase que se polariza, luego su respuesta experimental se puede modelar como Rs en serie con el acoplamiento paralelo de una capacitancia de doble capa (CPE) no ideal con una resistencia-de a la transferencia de carga (Rct), que tiende a un valor muy grande. Es decir, para este caso la malla de acero inoxidable no tuvo reacción y lo más que se vio fue la capacitancia de la doble capa (Figura 2.12). Las figuras 2.13 y 2.14, muestran datos experimentales y de ajuste representados en los diagramas de ángulo de fase de Bode (2.13) y un diagrama de módulo de la impedancia de Bode (2.14), de los materiales de carbón activado F400P, F400OX, F400 TT y el colector de corriente (SS, acero inoxidable 304).



Figure 2.12 Gráfico de Nyquist de malla de acero inoxidable sin carbón activado en solución de K₂SO₄ 0,1 M saturada de argón a pH 7 y temperatura ambiente.

Tabla 2.1. Valores	de Resistencia (Re	s, Rct1, Ro	ct2 and Rc	t3) y capacitanc	cia (Cdl1, Cdl2,
Cdl2 and Cdl4) corr	espondientes a los	circuitos ec	quivalentes	con los que se r	ealizó el ajuste.

F400 OX	F400 TT	F400 P	Malla de acero inoxidable	Electrodo
4.48	2.02	2.61	7.23	Rs (Ω)
10.1	1.2	1.5	304.73	Rct1 (Ω)
67.4	16.92	45.2		Rct2 (Ω)
	16.27			Rct3 (Ω)
3.03x10- ⁴	6.46x10 ⁻⁴	3.43x10 ⁻⁴	3.13x10 ⁻⁴	Cdl1(T)
0.71	0.72	0.73	0.86	Cdl1(P)
1.04x10 ⁻⁵	1.85x10 ⁻⁴	2.27x10 ⁻⁴		Cdl2(T)
1	0.94	0.87		Cdl2(P)
0.06	0.09	0.05		Cdl3(T)
0.63	0.64	0.52		Cdl3(P)
	0.03			Cdl4(T)
	0.91			Cdl4(P)



Figure 2.13. Datos experimentales y de ajuste representados en un diagrama de ángulo de fase de Bode, de los materiales de carbón activado F400P, F400OX, F400 TT y el colector de corriente (SS, acero inoxidable 304).



Figure 2.14. Datos experimentales y de ajuste representados en un diagrama de módulo de la impedancia de Bode, de los materiales de carbón activado F400P, F400OX, F400 TT y el colector de corriente (SS, acero inoxidable 304).

Este circuito presentó las Rs en serie con la capacitancia no ideal de la doble capa (Cdl1). Además, hubo un par de reacciones aparentes de transferencia de carga (Rct1 y Rct2) que pueden estar asociadas con diferentes arreglos en la estructura del carbono. Estas reacciones de transferencia de carga pueden estar asociadas con la oxidación espontánea del material carbonoso. Ambas reacciones generaron espacios óptimos para la adsorción de iones, lo cual está asociado a los elementos de fase constante (CPE), asociados a capacitancias no ideales de la doble capa. En el caso del electrodo prístino, las capacitancias se alejaron mucho de la idealidad porque los exponentes del CPE tomaron valores que oscilaron entre 0.52 y 0.87. Esto significa que los adsorbatos no se adsorbieron de la misma manera en la superficie sino de manera heterogénea, y los valores relativamente altos del coeficiente CPE sugieren la formación de una doble capa eléctrica poco compacta. El comportamiento del electrodo oxidado fue como el del electrodo prístino. En este caso los valores de las resistencias de transferencia de carga, Rct1 y Rct2, fueron mayores, y los valores de los exponentes de los elementos de fase encontrados asociados a las capacitancias Cdl2 y Cdl3 fueron mayores, llegando incluso al valor ideal de uno. Este hecho sugiere que la adsorción de especies sobre el sustrato inhibió su oxidación.

El circuito eléctrico que se muestra en la Figura 2.11c presentó cuatro constantes de tiempo y, por lo tanto, se agregó un elemento R-CPE. En este caso los valores de las resistencias de transferencia de carga (Rct1, Rct2 y Rct3) fueron menores a los obtenidos para los otros dos sustratos. Además, es posible notar que los exponentes de los CPE constantes asociados a las capacitancias no ideales fueron mayores y tienden a la idealidad, lo que sugiere que la adsorción de los iones ocurrió de manera más ordenada y con una mayor distribución superficial. Entonces, este sustrato fue el mejor para la adsorción de iones.

66

2.5 Conclusiones.

El electrodo prototipo II fue el diseño con mejor desempeño electroquímico, además de brindar la mejor configuración de empaque para los materiales carbonosos, este diseño es simple, económico y con posibilidades de escalamiento. La capacitancia gravimétrica de los dos prototipos de electrodo, mostro respuestas capacitivas y pseudocapacitivas (en función del tipo de grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado). Por otro lado, la espectroscopia de impedancia electroquímica, permitió estudiar la característica de la interfase electroquímica y como esta se perturba por la presencia de grupos funcionales oxigenados ácidos.



Capítulo 3. Caracterización de la interfase electroquímica carbón activado-iones arseniato, efecto del contenido grupos funcionales oxigenados.



3.1 Introducción.

La presencia de compuestos de arsénico en aguas naturales es una problemática de escala global, porque en la actualidad se calcula que más de 150 millones de personas en todo el mundo están expuestas a concentraciones superiores al límite de 10 µg.L⁻¹, sugerido por la Organización mundial de la Salud en el agua subterránea y potable (Singh, Singh, Parihar, Singh, & Prasad, 2015). El consumo crónico de agua contaminada con este metaloide está relacionado con alteraciones metabólicas y enfermedades crónicas como la diabetes y distintos tipos de cáncer (George et al., 2014; Ravenscroft, Brammer, & Richards, 2009).

El estudio de sistemas de remoción de iones como el arseniato en proceso de tratamiento de agua subterránea es una línea de investigación que se considera prioritaria debido a la importancia de este recurso hídrico en zonas áridas y semiáridas alrededor del mundo. Los procesos de tratamiento convencionales para la remoción de arsénico incluyen procesos biológicos, fisicoquímicos, híbridos, etc. Los procesos fisicoquímicos más estudiados en la remoción de arsenito, As(III) y arseniato, As(V) son: coagulación, precipitación, filtración por membrana, electrocoagulación, y los procesos de adsorción e intercambio iónico (Amin et al., 2006; Biniak, Szymański, Siedlewski, & Świątkowski, 1997; Parga et al., 2005).

El proceso de adsorción sobre carbón activado es utilizado en sistemas de tratamiento para la remoción de una gran diversidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos, entre ellos el ion arseniato. Esta tecnología se considera rentable para eliminar arseniato del agua potable debido a su simplicidad de diseño, bajos costos operativos y su capacidad de regeneración (Mohan & Pittman, 2007a). Los carbones activados son materiales adsorbentes de uso común, y su rendimiento de adsorción depende de su porosidad, carga

69

superficial, pH de la solución, fuerza iónica, así como de la naturaleza química del adsorbato (es decir, estructura molecular, tamaño, carga, etc.). La carga superficial está determinada por la cantidad y naturaleza de los grupos funcionales de la superficie del material carbonoso, los cuales ejercen una influencia más fuerte que el área superficial y la estructura porosa en la adsorción de iones inorgánicos de una solución acuosa agregar información de los artículos de grupos funcionales y remoción de contaminantes

En algunos casos, la carga superficial ha sido modificado mediante el anclaje de nanopartículas de oxihidróxidos de hierro en carbón activado granular (GAC) para obtener un material con mayor capacidad de adsorción de As(V). Esto ocurre porque el principal mecanismo de adsorción de As(V) en estos adsorbentes se debe a la formación de los compuestos de coordinación de esfera interna, principalmente aquellos de tipo binucleares bidentados entre el compuesto tetraédrico de As(V) y el compuesto octaédrico de borde compartido adyacente de los oxihidróxidos de hierro (Arcibar-Orozco, Josue, Rios-Hurtado, & Rangel-Mendez, 2014a; Nieto-Delgado & Rangel-Mendez, 2012; Velazquez-Jimenez, Arcibar-Orozco, & Rangel-Mendez, 2018) . Por otro lado, es posible modificar la carga superficial del adsorbente carbonoso poroso a través de su polarización electroquímica, para realizar el proceso ya descrito previamente de electroadsorción o adsorción

La adsorción electroasistida de compuestos iónicos se basa en la separación de iones de carga opuesta (contra-iones), los cuales se inmovilizan dentro de una región conocida como doble capa eléctrica (EDL), formada en las proximidades de la solución electrolítica y el sólido, lo cual se conoce como la interfase de un electrodo de carbón activado polarizado, debido a interacciones electrostáticas Se ha demostrado que la aplicación de un campo eléctrico aumenta la capacidad de adsorción de especies de As(III) y As(V) sobre carbón

70
activado (AC), y la desorción de aquellas especies cargadas puede lograrse cambiando la polaridad del potencial aplicado (Bain et al., 2010). En la literatura, la adsorción electroasistida de arseniato en un carbón activado granular comercial mostró que la aplicación de un potencial electroquímico anódico de 1.5 V al electrodo de carbón resultó en una mayor adsorción a través de la electroadsorción, en la que la concentración de arsénico disminuyó bastante, cerca del nivel máximo de contaminantes de la EPA de EE.UU. (10 μ gL⁻¹), y el mecanismo se asoció con la carga de la doble capa electroquímica rica en aniones en la superficie del electrodo. La capacidad de adsorción y la velocidad del proceso de adsorción fueron superiores a las obtenidas sin la aplicación del potencial, lo que resultó en una disminución muy leve en la concentración de arsénico de 100 a 91 μ g L⁻¹ (Bain et al., 2010).

El proceso de desionización capacitiva (CDI) también se ha utilizado para la electroeliminación de especies de As(V) y As(III) de soluciones acuosas utilizando electrodos de carbón activado. Los autores determinaron que la presencia de cloruro de sodio o materia orgánica natural disminuía la capacidad de electroadsorción. Además, la capacidad de electroadsorción de As(V) fue mayor que la de As(III) debido a la formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/solución a 1.2 V, sin observarse la reducción electroquímica de As(V) a As(III) en el cátodo (C. S. Fan, Tseng, Li, & Hou, 2016a). La remediación de As también se ha estudiado en un reactor de desionización capacitiva (CDI, por sus siglas en inglés) en un modo de operación de paso único. Este reactor involucró seis pares de celdas (celdas simétricas) de electrodos de carbón activado, que operaron bajo condiciones potenciostáticas a un voltaje aplicado de 1.2 V, para eliminar las especies de arsénico cargadas negativamente del agua subterránea en presencia de otros iones. Este sistema operó sin variación significativa de pH durante el ciclo de electrosorción-

desorción. Además, las reacciones farádicas asociadas con la electrólisis del agua no fueron significativas. El proceso de electroadsorción produjo una disminución de la concentración de arsénico del 76% (de 0.13 a 0.03 mg L⁻¹) (C. S. Fan, et al., 2017)

La influencia de la química superficial del AC ha sido poco analizada y existe una falta de información sobre el efecto de los grupos superficiales sobre la capacidad de adsorción electroasistida de arseniato. Por esta razón, es necesario estudiar el efecto de la química superficial sobre los parámetros electroquímicos, como el potencial aplicado, así como las propiedades electroquímicas, como la capacitancia o pseudocapacitancia, la conductividad eléctrica y el potencial de carga cero (E_{PZC}) del electrodo de carbón activado para desarrollar esta tecnología electroquímica. En particular, el E_{PZC} es un parámetro importante que influye en el desempeño de los procesos CDI, ya que está relacionado con las propiedades intrínsecas de los materiales del electrodo y la carga química en la superficie del electrodo (Ma, Wang, et al. , 2017; Wu et al., 2016)

Así, este trabajo presenta un estudio sistemático del efecto de la química superficial de un carbón activado granular comercial (GAC F400) sobre la adsorción y adsorción electroasistida de arseniato, sin modificar significativamente sus propiedades texturales. El GAC en estudio fue oxidado químicamente y reducido térmicamente. Se caracterizó la química superficial, las propiedades texturales y las propiedades electroquímicas de los materiales GAC, empaquetados en colectores de corriente eléctrica sin el uso de aditivos conductores y polímeros aglutinantes. Los electrodos empacados se usaron en un sistema de operación en lotes y se realizaron experimentos de electroadsorción en soluciones que contenían especies de arseniato para estudiar el efecto de la naturaleza química del electrodo en el rendimiento de su eliminación en una celda asimétrica bajo control potenciostático.

3.2 Materiales y métodos.

3.2.1 Tratamiento de materiales de carbono.

Descrito en la sección 2.3 del capítulo 2.

1.9.2 Caracterización de adsorbentes.

a) Área superficial y volumen de poros. El área superficial y la distribución de poros de los materiales prístinos y modificados, se calcularon a partir de las isotermas de adsorcióndesorción de nitrógeno a 77 K, utilizando un analizador de porosidad y área superficial acelerada Micrometrics 2020 (ASAP). El área superficial se calculó mediante las isotermas BET y la distribución del tamaño de poro se determinó mediante la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

b) Distribución de carga superficial, punto de carga cero (pH_{pzc}) y distribución de pKas. La distribución de carga superficial y el pH_{pzc} se determinaron después de una titulación potenciométrica realizada en un titulador automático Metler Toledo P70. Los materiales se molieron hasta obtener un polvo, el cual se dispersó en una solución de NaCl 0.1 M con agitación durante 24 horas, para garantizar el equilibrio químico. Se añadió una solución de HCl 0.1 M hasta que la solución alcanzó un pH de 3. Después de que el pH fuera constante, la solución se tituló con NaOH 0.1 M. También se tituló un blanco que contenía solo el electrolito y la misma cantidad de HCl. Durante la titulación, la solución se purgó continuamente con N₂ para eliminar las interferencias del CO₂ atmosférico. El cambio en los volúmenes necesarios para alcanzar un cierto valor de pH en la muestra y el blanco produce

la curva de liberación de iones, también conocida como distribución de carga. Cuando la cantidad de iones liberados (mmol.g⁻¹) se representa frente al pH, el punto de cruce con el eje X produce el punto de carga cero del material (pH_{PZC}), definido como el valor de pH en el que la contribución total de cargas superficiales es igual a cero. La distribución de pKa se obtuvo a partir de la curva de iones liberados utilizando el software SAEIUS según el método establecido por (Bandosz, et al., 1993).

c) Titulación de Boehm. Este procedimiento se realizó de acuerdo con el método propuesto por Boehm (1994) (Boehm, 1994), que se basa en las propiedades ácidas o básicas de los grupos funcionales superficiales. El procedimiento consistió en colocar 0.1 g del material carbonoso en 25 ml de diferentes soluciones neutralizantes: NaHCO₃0.1 M, Na₂CO₃, NaOH y NaOC₂H₂. Posteriormente, las muestras fueron burbujeadas con N₂, selladas y mantenidas en agitación durante 5 días para garantizar el equilibrio. Posteriormente, las soluciones se filtraron y titularon utilizando el titulador automático Mettler Toledo T70 con una solución de HCI 0.1 M. Los grupos funcionales oxigenados de tipo carboxílico, carbonilo, fenólico y lactónico se determinaron después de establecer los puntos de equivalencia en cada caso.

3.2.3 Preparación de electrodos empacados de carbón activado granular (GAC) libres de aglomerantes y su caracterización electroquímica.

El uso de aglutinantes poliméricos y aditivos conductores en la preparación de electrodos de carbón puede acarrear algunas desventajas, las más reportadas son el bloqueo de los poros y la consiguiente pérdida de área superficial (alrededor del 25%) (Abbas et al., 2014). Otro efecto importante incluye la disminución de la conductividad eléctrica y el aumento de

la resistencia a la transferencia de masa (Wang & Na, 2014). En este estudio los electrodos de trabajo (ánodos) fueron elaborados sin aglomerantes ni aditivos conductores, utilizando únicamente malla de acero inoxidable 304 como colector de corriente eléctrica y contenedor de partículas de los materiales AC. Para mantener empacadas las partículas de los materiales AC, los contenedores de acero inoxidable se sellaron mecánicamente. Posteriormente, se introdujeron los materiales carbonosos en los contenedores de acero, y se utilizó un alambre de titanio para sellar el empaque y realizar las conexiones eléctricas (Figura 3.1)



Figura 3.1. Sistema de electrodos empacados para experimentos de electroadsorción(WE, electrodo de trabajp, CE, contraelectrodo, RE, referencia)

Las propiedades electroquímicas de los electrodos empacados de carbón activado granular se estudiaron utilizando un potenciostato/galvanostato VMP multicanal de Bio-Logic controlado por el software EC Lab. En todas las mediciones electroquímicas se utilizó una celda electroquímica de arreglo de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue la malla de acero inoxidable 304 empacada con 30 mg de carbón activado (F400 P, F400 OX o F400 TT) con un área proyectada de 1.0 cm² y una malla de acero inoxidable como contraelectrodo con un área proyectada de 6.25 cm². Los electrodos de referencia fueron

Ag/AgCl/3 M NaCl y Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄, sat., dependiendo del medio electrolítico utilizado para el experimento. Con fines comparativos, todos los valores de potencial de media celda reportaron frente al potencial del electrodo normal de hidrógeno (NHE). En todos los experimentos, el medio electrolítico correspondiente se saturó con argón durante 10 min antes de todas las mediciones.

a) Voltamperometría cíclica (CV). La CV se realizó en dos soluciones electrolíticas diferentes, 1 M H₂SO₄ y 1 M K₂SO₄ a pH 7, para evaluar el efecto del pH sobre el comportamiento capacitivo del material. La CV se realizó en un intervalo de potencial eléctrico establecido de -0.4 a +0.4 V vs. Ag/AgCl/3M NaCl o de -0.2 a 06 V *vs.* NHE, respectivamente, a velocidades de barrido de 1 a 100 mV s⁻¹. La capacitancia se calculó a partir de las curvas de corriente-voltaje según la Ec. (1).

$$C = \frac{\int I \, dV}{v.m.V} (1)$$

Donde C es la capacitancia específica (F g⁻¹), *I* es la corriente de respuesta (A), V es el potencial instantáneo, *v* es la velocidad de barrido del potencial eléctrico (V s ⁻¹), y m es la masa (g) de GAC (F400 P, F400 OX o F400 TT) empaquetada en los electrodos.

b) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Las mediciones de EIS se realizaron utilizando el mismo sistema de arreglo de tres electrodos para los experimentos CV y los mismos medios electrolíticos, ya sea 1 M H_2 SO₄ o 1 M K_2 SO₄ a pH 7, dentro de un intervalo de valores de frecuencia de 100 kHz a 5 mHz con una amplitud potencial de 20 mV. Los datos experimentales de EIS obtenidos de las mediciones realizadas en medio 1 M K_2 SO₄

a pH 7 se ajustaron y analizaron con el software Z-view, Scribner Associates Inc., EE. UU., utilizando un modelo de circuitos eléctricos equivalentes.

c) Potencial de carga cero. El potencial de carga cero (E_{PZC}) de cada electrodo se midió a través de mediciones de capacitancia diferencial usando EIS. Las pruebas se realizaron en una celda electroquímica de arreglo de tres electrodos que contenía 25 mL de una solución de 2.5 mg L⁻¹ de As(V). Las mediciones de EIS se realizaron utilizando una señal de amplitud de 30 mV y el intervalo de frecuencia de 0.2 a 2000 Hz, en el intervalo de potencial de -0.1 a +0.8 V (*vs.* Ag/AgCl/3 M NaCl) con incrementos de potencial de 0.1 V. La capacitancia específica (C) se derivó de la parte imaginaria del espectro de impedancia (Z'') y la frecuencia angular (ω) de acuerdo con la siguiente ecuación (2)

$$C = \left| \frac{1}{\omega Z''} \right| (2)$$

El E_{PZC} se determinó a partir de la capacitancia mínima dentro del alcance potencial a la frecuencia mínima (0.2 Hz) [25].

d) Voltametría de barrido lineal (LSV) y selección de potenciales anódicos . La LSV se realizó con la celda electroquímica de arreglo de tres electrodos que contenía 25 mL de solución acuosa de 2.5 mg L ⁻¹ As(V), conducida en una ventana de potencial a partir del potencial de circuito abierto (OCV) hasta 15 V vs. Ag/AgCl /3 M NaCl) a una velocidad de barrido de 0.2 mV s⁻¹. Estas curvas se construyeron para configurar la ventana electroactiva del sistema electrodo/electrolito con el fin de seleccionar los valores de potencial de media celda (anódico) que se aplicarán a los ensayos electroasistidos de adsorción y descartar

reacciones faradaicas que afectan la composición del medio líquido (electrolito) y/o los electrodos de la celda.

3.2.3 Experimentos de adsorción electro-asistida por lotes.

Se realizaron experimentos cinéticos para evaluar las tasas de adsorción y adsorción electroasistida de As(V), considerando que la mayor parte del arsénico estaba presente como especies H₂ AsO₄⁻ y HAsO₄²⁻ a pH 7 (Mohan & Pittman, 2007a). Se utilizó una celda electroquímica asimétrica en modo discontinuo. Todos los experimentos se llevaron a cabo con un volumen constante de 500 ml de la solución que contenía arsénico a temperatura constante de 25 ± 1 °C, bajo agitación constante a 300 rpm y pH inicial de 7.0. La celda electroquímica con arreglo de tres electrodos consistió en un ánodo de carbón activado empacado, como electrodo de trabajo con un área proyectada de 5 cm², y una malla de acero inoxidable como electrodo auxiliar o cátodo con un área proyectada de 15 cm². La distancia de separación entre ambos electrodos fue de 0.5 cm. El área de superficie más alta del electrodo auxiliar que la del electrodo de trabajo asegura que la semirreacción en el electrodo auxiliar pueda ocurrir lo suficientemente rápido como para no limitar el proceso en el electrodo de trabajo. El electrodo de referencia fue Ag/AgCl/3M NaCl, el cual se colocó en un recipiente electrolítico y se usó para medir el potencial de media celda del electrodo de trabajo, que se usó como ánodo. Los experimentos se realizaron bajo control potenciostático, y esta configuración permite medir el potencial del electrodo de trabajo frente al electrodo de referencia, sin comprometer la estabilidad de ese electrodo de referencia al pasar corriente sobre él. Por lo tanto, el electrodo auxiliar no afecta el proceso de descarga electroquímica, de esta forma se controló el potencial del electrodo de trabajo.

Se utilizó un potenciostato-galvanostato multicanal Bio-Logic VMP3-SAS para controlar el potencial eléctrico aplicado y medir la respuesta de la intensidad de la corriente eléctrica en la celda electroquímica. Se acoplaron a la vez dos canales del potenciostato para la medida simultánea del potencial de media celda del electrodo de trabajo con uno de los canales, mientras que con el otro se midió el potencial de celda.

La polarización de los electrodos se realizó utilizando tres valores diferentes de potencial de media celda, seleccionados del voltamograma lineal, los cuales fueron: 0.4, 0.8 y 1.2 V *vs.* (Ag/AgCl/3M NaCl), o 0.61, 1.01 y 1.41 V *vs.* NHE, respectivamente. Sus valores de potencial de celda correspondientes se enumeran en la Tabla 3.1 y dependen del material del electrodo. El tiempo de imposición fue hasta que se alcanzó el equilibrio de adsorción. Con fines comparativos, todos los valores de potencial se reportaron con respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (NHE; Tabla 3.1). Bajo estas condiciones potenciostáticas se monitoreó continuamente la corriente durante la aplicación del potencial al electrodo de trabajo, cuyos valores fueron positivos ya que se utilizó como ánodo.

Se llevaron a cabo dos tipos de cinéticas de electroadsorción, una aplicando un potencial controlado desde el inicio del experimento y otra utilizando potenciales anódicos escalonados a partir del potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) durante la adsorción normal en ausencia del paso de corriente eléctrica. Cada paso de voltaje se impuso durante 4 h antes de cambiar el valor para la siguiente etapa de electroadsorción. Cabe mencionar que, para evitar interferencias durante el procedimiento electroasistido, no se utilizó electrolito de apoyo, solo el agua que contenía arseniato de sodio, cuya concentración brindó la conductividad iónica adecuada para llevar a cabo los estudios.

Tabla 3.1. Los valores anódicos utilizados durante el tratamiento de electroadsorción, sus correspondientes valores de potencial de celda, así como el voltaje de circuito abierto (*vs.* Ag/AgCl/NaCl 3 M) para cada electrodo, medido en 2,5 mg.L⁻¹ de solución de arseniato a pH 7 y temperatura ambiente.

vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M	F400 P E _{OCV} =0.176 V	F400 TT E _{OCV} =0.015 V	F400 OX E _{OCV} =0.437 V	malla de acero inoxidable 304
0.4 (0.61 V vs NHE)	0.55	0.64		
0.8 (1.01 vs NHE)	1.13	1.20	1.0	
1.2 (1.41 vs NHE)	1.74	1.66		1.52

Se tomaron muestras a intervalos de tiempo regulares para seguir la concentración de arsénico, que se midió mediante espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (Varian 710ES ICP-OES). Además, se midió el pH y la conductividad de la solución durante todo el experimento. Cada experimento cinético se realizó durante 8 horas en total hasta alcanzar el equilibrio de adsorción. La capacidad de adsorción (q, mg g⁻¹) de arsénico se calculó de la siguiente manera, ecuación 3:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$
(3)

Donde C_0 es la concentración inicial de la solución de arsénico, C_e es la concentración en el equilibrio, V y W son el volumen de la solución y la masa del carbón activado empaquetado en el ánodo, respectivamente. Todos los experimentos se realizaron por duplicado y las desviaciones estándar se informaron como barras de error en los gráficos correspondientes.

Por otro lado, se probó la reversibilidad de la electroadsorción con el electrodo F400 TT a 0.11 V *vs.* NHE (-0.1 V *vs* Ag/AgCl/3 M NaCl) durante 24 h al final del experimento de electroadsorción a 1.01 V *vs.* NHE durante 24 h.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.3.1 Caracterización de materiales GAC.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de GAC prístino (F400 P), GAC tratado con ácido (F400 OX) y GAC tratado térmicamente (F400 TT) se presentan en la Figura 3.2 Existen ligeras diferencias en la forma de las isotermas, lo que significa que las propiedades texturales de los tres materiales no se modificaron significativamente. F400 P y F400 TT presentaron casi la misma respuesta, mientras que la meseta de F400 OX disminuyó, lo que refleja un área de superficie ligeramente menor. Las ramas de desorción presentaron un pequeño bucle de histéresis (tipo H4) a presiones relativas superiores a 0.4, sugiriendo la existencia de micro y mesoporos. La distribución acumulada del tamaño de los poros (Figura 3.2) corrobora que la mayor contribución al área superficial de los tres adsorbentes es por microporos.



Figura 3.2. Isotermas de adsorción de $N_2\,a$ 77 K de los materiales GAC F400 P, F400 TT y F400 OX.



Figure 3.3 La distribución acumulada del tamaño de los poros de los materiales F400 P, F400 OX and F400 TT.

Los parámetros texturales de los materiales GAC antes y después de los tratamientos se enumeran en la tabla 3.2. Los resultados mostraron que el tratamiento ácido del GAC (F400 OX) resultó en una disminución del 5.81% de su área superficial como consecuencia del efecto de del tratamiento con el baño ácido y pérdida de mesoporos (Cheng & Teng, 2003; Chingombe, Saha, & Wakeman, 2005a; Nian & Teng, 2002) . Por otro lado, el F400 TT presentó un ligero aumento en su área superficial y volumen de microporos, atribuido principalmente a la remoción térmica de los grupos oxigenados (Qin et al., 2015). El análisis de la distribución acumulada del tamaño de poro reveló que F400 P presentó la típica distribución amplia de microporosos con una pequeña contribución de mesoporos, mientras que las muestras F400 TT y F400 OX exhibieron una distribución de tamaño de poro nítida centrada en aproximadamente 0.67 nm (Figura 4), lo que indicó una mayor contribución al área superficial de ultramicroporos (< 0.7 nm).



Figure 3.4. Distribución incremental del tamaño de poros de los materiales F400 P, F400 OX and F400 TT.

Estos resultados mostraron una pequeña diferencia en el área superficial de los materiales, y un pequeño aumento en la microporosidad de F400 TT y F400 OX. Por lo tanto, se espera que principalmente la química de la superficie de los materiales influya en el rendimiento de los electrodos de GAC en estudio durante el proceso de electroadsorción de arseniato.

Tabla 3.2. Valores de volumen de poro y área superficial BET, derivados de las isotermas de nitrógeno, para materiales de carbón activado.

	Área	V _{MIC}	V _{MES}	V _{MAC}
Material	m ² g ⁻¹	cm³ g- 1	cm³ g- 1	cm³ g- 1
F400P	843	0.265	0.081	0.006
F400 OX	794	0.280	0.077	0.005
F400 TT	860	0.303	0.072	0.006

La mayor parte de la reactividad química de los carbones activados se atribuye a la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie. Es bien sabido que los grupos oxigenados más comunes son los carboxílicos, fenólicos, carbonílicos y lactónicos, los cuales proporcionan una propiedad anfótera a la superficie del carbón activado cuando se colocan en una solución acuosa. También juegan un papel importante en la atracción electrostática de iones a los sitios de adsorción. Por otro lado, la mayoría de estos grupos superficiales son electroquímicamente activos, por lo que es probable que afecten el rendimiento electroquímico de los electrodos de material carbonoso (T. J. Bandosz & Ania, 2006; Teresa J. Bandosz, Jagiello, & Schwarz, 1992; Salame & Bandosz, 2001).

La Figura 3.5 muestra la distribución de carga superficial y el pH_{PZC} de los materiales a base de carbono en estudio. El tratamiento oxidativo de F400 P provocó una disminución drástica

de su pH_{PZC} de 8.8 a 4; mientras que el tratamiento térmico de F400 P incrementó ligeramente su pH_{PZC}, de 8.8 a 10.1. Los adsorbentes F400 P y F400 TT presentaron una carga superficial positiva por debajo de su pH_{PZC}, pero el material reducido (F400 TT) presentó la mayor distribución de carga superficial positiva. Los resultados implican que estos dos materiales presentaron las interacciones electrostáticas más favorables con los aniones arseniato en aguas naturales, las cuales presentan un pH entre 6.5 y 8.5, en comparación con el adsorbente F400 OX, que presentó una distribución de carga superficial negativa por encima de su pH_{PZC}, lo que es desfavorable para la adsorción de arseniato (Mohan & Pittman, 2007b).



Figura 3.5. Distribución de carga superficial de F400 P, F400 OX y F400 TT, en NaCl 0,1 M (M = 0,1 g, V = 0,05 L, pH = 7, T = 298 K).

Los resultados de la Figura 3.6 concuerdan con los obtenidos por el software SAEIUS que arrojó una distribución de los valores de pKa de los grupos superficiales con propiedades ácido-base. La distribución de los valores de pKa se muestra en la Figura 3.6, en donde se aprecia que la oxidación de F400 P incrementó la concentración de grupos ácidos con pKa < 8, clasificados como carboxílicos (3 < pKa < 7) y lactónicos (7 < pKa < 8) (Salame & Bandosz, 2001). Por otro lado, el tratamiento térmico puede aumentar la hidrofobicidad del carbono al eliminar las funcionalidades superficiales hidrofílicas (Shafeeyan, Daud, Houshmand, & Shamiri, 2010).

En consecuencia, la distribución de pKa de las funcionalidades del F400 TT exhibió un incremento en la contribución de los grupos con pKa > 8, relacionados con fenoles y quinonas, derivado de la temperatura moderada (650 °C) y atmósfera inerte (H₂/Ar) que se utilizó en el tratamiento térmico, lo cual está de acuerdo con el pH_{PZC} alcanzado por este material. El contenido de los diferentes grupos oxigenados se cuantificó por titulación de Boehm y los valores correspondientes se reportan en la Tabla 3.3, junto con los valores de pH_{PZC} y el contenido de Fe, Al y Si de los tres materiales. Estos resultados confirman que la mayoría de los grupos CO en los grupos lactónicos han sido eliminados y reemplazados por grupos CO más estables como grupos fenólicos o éter en F400 TT (De La Puente, Pis, Menéndez, & Grange, 1997).



Figura 3.6. Distribución de pKa de grupos superficiales disociados de F400 P, F400 Ox y F400 TT, en NaCl 0.1 M (masa de GAC = 0.1 g, V = 0.05 L, pH = 7, T = 298 K).

Los carbones activados minerales presentan naturalmente impurezas inorgánicas, como compuestos de Fe, Si y Al. El contenido de hierro depende del precursor del carbono y varía desde muy bajo hasta 0.5 %. El contenido de hierro en F400 P fue de 0.25 % y no varió para F400 TT pero disminuyó a 0.12 % para F400 OX después del tratamiento químico con ácido nítrico, atribuido a la disolución de impurezas inorgánicas por dicho baño ácido. Fue importante determinar la cantidad de hierro en los materiales, ya que sus oxi(hidróxidos) favorecen la captación de As(V) por sustitución de uno de los ligantes OH⁻ de la molécula de arseniato por uno de los grupos hidroxilo de los oxi(hidróxidos) de hierro formando compuestos de coordinación mono y bidentados que les permiten unirse a la superficie del adsorbente (Nieto-Delgado & Rangel-Mendez, 2012)

La caracterización fisicoquímica de los materiales indicó que los tres GAC presentaron suficientes diferencias en su química superficial como para estudiar su influencia en la capacidad de adsorción de As(V) cuando están eléctricamente polarizados. Además, sus características texturales no tendrían una influencia significativa en la adsorción de As(V) durante los experimentos de adsorción electroasistida.

Tabla 3.3. % Contenido de minerales (Fe, Al y Si), punto de carga cero (pH_{PZC} y cantidad de grupos funcionales oxigenados determinados por titulación de Boehm de los materiales de carbono modificados y sin modificación.

Contenido de MATERIAL minerales (%)			pН	Concentración de grupos oxigenados en la superficie (meq/g) de la titulación de Boehm					
	Fe	Al	Si	PZC	carboxílico	lactona	fenólico	carbonilo	Grupos
									totales
F400P	0.25	0.12	0.16	8.82	0.062	0.127	0.061	0.501	0.751
F400 TT	0.27	0.11	0.10	10.1	0.062	0.000	0.244	0.010	0.316
F400 OX	0.12	0.09	0.03	4.01	0.496	0.269	0.081	0.370	1.216

3.3.2 Análisis del potencial de carga cero (E_{PZC}).

El E_{PZC} es un valor de potencial en el que no existe carga neta en la superficie del electrodo y es un parámetro fundamental para estudiar la interfase en condensadores electroquímicos de doble capa eléctrica (EDLC). Para los electrodos de carbón activado, este factor es crítico porque el potencial induce la adsorción de iones en el electrodo cuando se polariza mediante la aplicación de un valor de potencial, que se aleja del valor de E_{PZC}. Además, el E_{PZC} varía con el tratamiento del material del electrodo (Noked et al., 2011) . En este trabajo, los electrodos fueron polarizados anódicamente, es decir, $|E - E_{PZC}| > 0$ (Omosebi et al., 2014). La Figura 3.7 muestra las curvas de capacitancia diferencial EIS para los tres electrodos empacados con carbón activado y el colector de corriente (SS) de acero inoxidable a la frecuencia de 10 Hz. Se ha observado que las curvas de capacitancia en función del potencial no han presentado mínimos pronunciados debido a la naturaleza granular y porosa de los materiales (Oren, Tobias, & Soffer, 1983). Además, el material utilizado en este estudio es de origen bituminoso y por tanto su textura y química superficial puede ser heterogénea entre los gránulos.

Se puede observar que el E_{PZC} del colector de corriente SS fue de 0.41 V vs. NHE en 2.5 mg L⁻¹ de solución de arseniato a pH 7. Los E_{PZC} de F400 P, F400 TT y F400 OX fueron 0.16, 0.26, 0.26 V vs. NHE, respectivamente. Estos valores indican que estas matrices complejas de carbono podrían desarrollar un exceso de carga remanente en la superficie de los electrodos, especialmente aquellos con tratamientos reductores y oxidativos, que presentaron los valores más altos de E_{PZC}. Además, la diferencia en el valor de E_{PZC} entre los electrodos prístinos y tratados depende principalmente de la cantidad de carga en la superficie de los electrodos de carbono. El electrodo F400 TT presentó la mayor cantidad de carga superficial positiva a pH neutro. Además, este electrodo presentó la mayor capacitancia a un valor mayor que E_{PZC} lo que indica una mayor retención de carga de este material cuando está polarizado. La mayor capacitancia del electrodo F400 OX en comparación con el F400 P se debió a la alta densidad de grupos oxigenados que contribuyeron a la retención de iones en la interfase. Todos los electrodos presentaron aumento de capacitancia a potenciales superiores a su E_{PZC}, lo que promovió la adsorción del anión arseniato en el proceso de carga durante la aplicación de los potenciales utilizados para el proceso de adsorción electroasistida. El electrodo F400 TT con valor positivo de E_{PZC} presentó la mayor cantidad de distribución de carga superficial positiva, 0.2 mmol g⁻¹, calculada a partir de la Figura 3.5 con un pH de trabajo de 7, en comparación con el valor de 0.06 mmol g⁻¹ para el electrodo F400 P. Esta carga puede promover la adsorción de los aniones en el proceso de polarización y los electrodos pueden exhibir un comportamiento de intercambio de aniones.



Figura 3.7. Capacitancia diferencial EIS de materiales de electrodos, malla de acero inoxidable (SS) y electrodos GAC (F400 P, F400 TT y F400 OX) obtenidos por EIS a diferentes potenciales en 2.5 mg L ⁻¹ As(V), (f $_0$ = 100 kHz, f $_f$ = 5 mHz, M = 0,03 g, V = 0,05 L, E $_{amp}$ = 30 mV, RE = Ag/AgCl/3M NaCl, Contraelectrodo = SS). Cada capacitancia corresponde a un experimento individual; la capacidad mínima se denotó con el símbolo (\blacktriangle).

3.3.3 Selección de potenciales anódicos para polarización por voltamperometría de barrido lineal (LSV).

Se midieron curvas de polarización anódica para explorar la ventana electroquímica y la estabilidad del sistema electrodos/electrolito de trabajo en la solución deseada (2.5 mg L⁻¹ de arseniato a pH 7), de 0 a 1.7 V *v*s. NHE. La curva de una malla SS se utilizó como control para determinar su potencial de oxidación electroquímica. La figura 3.8 muestra las curvas de polarización obtenidas para cada material de electrodo. La malla SS exhibió un mínimo de corriente anódica hasta alcanzar un potencial de 1.2 V, a partir del cual se inicia un pequeño aumento de corriente que podría estar igualmente asociado tanto a su oxidación

como al electrólisis del agua. La curva obtenida para F400 P mostró un ligero aumento en la densidad de corriente en comparación con SS en el mismo intervalo de valores, lo que puede atribuirse a reacciones farádicas lentas sobre la superficie de carbón activado. Por el contrario, F400 TT mostró un aumento al doble en la corriente anódica desde prácticamente el comienzo del barrido, en comparación con F400 P; la corriente se mantuvo estable hasta 1.0 V, momento en el que se produjeron incrementos acentuados. Finalmente, el electrodo F400 OX presentó corrientes anódicas considerables desde el inicio del barrido del potencial. Como no se observaron picos de oxidación evidentes en las curvas de polarización, las corrientes anódicas deben relacionarse con la oxidación del electrodo empacado, ya que se reporta que provoca grados de oxidación similares o mayores a los que se logran por tratamientos químicos, dependiendo del tipo y pH del electrolito utilizado. Dado que el tratamiento ácido del GAC aumentó la cantidad de grupos oxigenados en la superficie del F400 OX, se espera que este tipo de grupos se oxiden aún más, lo que se corrobora con los rápidos aumentos en la corriente anódica de la curva de polarización. Estos procesos farádicos pueden ocurrir en cualquier parte de la interfase electrodo carbonoso/electrolito y pueden estar asociados con 1) reacciones de oxidación asociadas con grupos oxigenados en la superficie tales como carboxílicos, fenólicos y lactónicos en el material carbonoso, 2) electrólisis del agua y 3) oxidación electroquímica de superficies carbonosas (Porada, Zhao, van der Wal, Presser, & Biesheuvel, 2013). Fan, et al., (2016) seleccionaron sus voltajes aplicados en función de no exceder la diferencia de potencial en la celda de 1.23 V, ya que los valores más altos promueven la electrólisis del agua. En este trabajo se consideró este valor, la Tabla 3.1 enumera los valores anódicos seleccionados y los valores de potencial de celda correspondientes para cada electrodo. Los potenciales de media celda seleccionados fueron 0.61, 1.01 y 1.41 V vs. NHE, como lo indican las líneas verticales en la Figura 3.8. Se considera que a 0.61 y 1.01 V ocurren

reacciones farádicas lentas que no interfieren significativamente con el proceso de electroadsorción, mientras que a 1.41 V quedó claro que la adsorción electroasistida fue acoplada con la oxidación de la interfase electrodo/solución, ya que los potenciales de celda correspondientes fueron 1.52, 1.74 y 1.66 V para el electrodo SS, F400 P y F400 TT, respectivamente. Aunque estos potenciales de celda superan los 1.23 V dando lugar a la reacción de electrólisis del agua, en este trabajo se tuvo en cuenta el hecho de que las reacciones farádicas rápidas no afectan significativamente al proceso de electroadsorción.



Figura 3.8. Voltamperometría de barrido lineal de los electrodos adsorbentes en 25 mL de una solución de 2.5 mg L ⁻¹ de As(V) a pH 7, saturada con argón; con un barrido lineal de 0 a 1.7 V *vs.* NHE a v = 0.2 mV s ⁻¹, con una masa de material carbonoso=0.03 g.

3.3.4 Adsorción de arsénico sin polarización de electrodos.

Con el fin de establecer las condiciones experimentales de adsorción inicial de As(V), tales como la dosis de carbón activado, volumen de trabajo, concentración inicial de arseniato y tiempo de equilibrio de adsorción, para los sistemas de adsorción electroasistida, se realizaron experimentos en lote con el material F400 P, del cual se obtuvo la isoterma de adsorción y el perfil en función del tiempo.

En la **Figura 3.9** se muestra la isoterma de adsorción de arsénico con el CA F400. Para ajustar los datos experimentales se utilizarón los modelos de Langmuir y Freundlich descritos en la sección . Los parámetros de la isoterma de Langmuir y Freundlich, así como su coeficiente de correlación fueron calculados por regresión lineal a través del software STATISTICA 10.0, ver tabla 3.4.



Tabla 3.4: Parametros de ajuste de modelos de Langmuir y Freundlich

Isoterma	Parámetro	
Langmuir		
q _{máx} (mg/g)	1.786	
b (L/mg)	1.359	
R ²	0.963	
Freundlich		
K _F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	0.973	
n	1.666	
R ²	0.944	

Figura 3.9 y tabla 3.4. Isoterma de adsorción de As(V) sobre carbón activado F400 y parametros de ajuste de los modelos de Lagnmuir y Freundlich,

La interpretación de los modelos permite obtener parametros de ajuste y tratar de explicar el proceso de adsorción. Con base al valor del coeficiente de correlación (R²), el modelo que presento mejor ajuste para el sistema de estudio, fue el modelo de Langmuir. Este modelo indica la formación de una monocapa de moléculas de arseniato sobre la superficie del carbón activado. La presencia de esta monocapa se debe a la formación de un enlace químico entre el adsorbato y adsorbente, el cual forma un complejo de esfera interna mediante el intercambio de ligandos. Además, el parámetro q_{max} de Langmuir se puede interpretar como la máxima cobertura para la formación de esta monocapa, lo que nos indica la capacidad máxima de adsorción del material pristino, la cual fue de 1.7869 mg g⁻

3.3.5 Estudios cineticos de adsorción de arsénico(V).

El estudio cinético de adsorción se realizó con la finalidad de evaluar la velocidad de adsorción de arsénico, así como el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. De igual manera podra determinarse el efecto del potencial eléctrico aplicado, sobre la capacidad de adsorción y tratar de ajustar los parámetros para el proceso en continuo.

3.3.6 Cinetica de adsorción en lote.

Los resultados obtenidos en la cinética en lote o muestras sacrificables se muestran en la **Figura 5**. En la misma figura puede apreciarse que el tiempo en el que se alcanzó el equilibrio fue de aproximadamente 240 min (4 horas). En tales condiciones, la capacidad de remoción alcanzada fue de. 35.7% de la concentración inicial, que corresponde a una capacidad de adsorción ,q_t, de 0.94 mg.g⁻¹.



Figura 3.10. Cinetica de adsorción de As(V) sobre carbón activado F400 utilizando muestras sacrificables.

En cuanto al pH registrado a lo largo del experimento no se observarón alteraciones significativas, manteniendose en un intervalo de 6.71 a 7.14. Los datos experimentales de la isoterma de adsorción fueron ajustados por los modelos de Langmuir y Freundlich, aunque la ecuación de Langmuir describió mejor los datos experimentales. Por lo tanto, la isoterma de adsorción y los parámetros de ajuste que se proporcionan en la Figura 3.9 y la Tabla 3.4 se muestran para esta ecuación. El material F400 P alcanzó una capacidad de adsorción de 1.78 mg g⁻¹. Estos resultados están de acuerdo con el pH_{PZC}, la distribución de carga positiva y la presencia de compuestos inorgánicos de Fe, Al, Si (Tabla 3.3) en el material carbonoso de origen bituminoso que contribuyen a la formación de una monocapa de adsorbato, que puede resultar de la coordinación específica de arseniato con grupos ubicados en la superficie del material.

Además, se realizó el perfil de adsorción a lo largo del tiempo para evaluar la tasa de adsorción de arseniato en el F400 P y determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio que se muestra en la Figura 3.10. La velocidad de adsorción del arseniato se consideró relativamente lenta debido a que la concentración inicial (2.5 mg L⁻¹) disminuyó un 30 % en 1 h y el equilibrio se alcanzó en aproximadamente 240 min (4 horas). En tales condiciones, la capacidad de remoción alcanzada fue del 35.7 % de la concentración inicial, lo que corresponde a una capacidad de adsorción de 0.94 mg g⁻¹. Con estos resultados se establecieron las condiciones experimentales para realizar los perfiles de adsorción electroasistida. Las condiciones iniciales se establecieron en base a la masa y el volumen de los experimentos en lote. La masa de carbón activado se redujo de 0.6 a 0.3 g para que el electrodo de trabajo no fuera mayor de 2.5 x 2.5 cm en una celda con un volumen de 500 ml. La concentración inicial de arseniato se estableció en 2.5 mg L⁻¹ para poder estudiar la contribución del potencial eléctrico independientemente del proceso de adsorción en ausencia del campo eléctrico. El tiempo experimental, para garantizar el equilibrio de adsorción, fue de 5 horas.

3.3.7 Experimentos en lote de adsorción y adsorción electroasistida.

Se realizaron experimentos por lotes de electroadsorción para evaluar el efecto del estímulo de potencial de media celda controlado sobre la capacidad de adsorción de As(V) en los electrodos GAC, sin aplicar un paso de adsorción inicial. En todos los experimentos se monitoreó el pH y la conductividad de la solución, y no se observó-variación significativa de estos parámetros a lo largo del perfil de adsorción. Para comparar los resultados con el proceso de electroadsorción, se realizó una adsorción a potencial de circuito abierto (OCP), es decir, sin pasar corriente eléctrica a través de los electrodos. Las capacidades de adsorción obtenidas por los electrodos adsorbentes en OCP fueron 2.32, 1.24 y 0.19 mg g ⁻¹ para F400 TT, F400 P y F400 OX, respectivamente, luego de alcanzar el equilibrio de adsorción de arsénico en 8 horas. En OCP, los iones de arseniato fueron atraídos principalmente por las cargas superficiales positivas en los electrodos F400 P y F400 TT a pH 7, y adsorbidos químicamente por la formación de compuestos de coordinación entre los compuestos de arsénico y los compuestos de hidro(oxo)hierro, en los materiales de carbono (Nieto-Delgado & Rangel-Mendez 2012). Con el fin de explorar la contribución del colector de corriente (malla de acero inoxidable) a la adsorción de arseniato, se realizó un experimento de control en ausencia de GAC, aplicando el valor de potencial más alto de 1.41 V vs. NHE (Figura 3.11), observándose que la concentración de arseniato permaneció constante durante 8 horas. Por otro lado cuando el electrodo F400 OX se polarizó a 0.61 V vs. NHE no se produjo ningún proceso de adsorción, mientras que a 1.01 V vs. NHE aumentó levemente su capacidad de adsorción, de 0.19 a 0.33 mg g⁻¹ (Figura 3.11). Este resultado podría estar igualmente asociado a una disminución en el contenido de hierro y a un aumento de la repulsión electrostática del arseniato por la carga superficial negativa de las funcionalidades oxigenadas, las cuales fueron desprotonadas a pH de trabajo 7 (Ma et al., 2017). También es factible que al aplicar un potencial controlado se favorecieran reacciones faradaicas rápidas, las cuales se manifestaron en la respuesta voltamperométrica cíclica obtenida en solución 1 M H₂SO₄ (Figura 2.8, capitulo 2) y la respuesta voltamperométrica lineal en As(V) solución (Figura 3.8), y luego provocó que no hubiera una adecuada acumulación de iones en la interfase. Debido a estos resultados con el material oxidado, en las secciones posteriores solo se describirá con más detalle el desempeño de los electrodos F400 P y F400 TT en experimentos de adsorción electroasistida.



Figure 3.11. Perfil de adsorción electroasistida de arseniato sobre electrodo F400 OX y blanco de malla de acero inoxidable (SS) sin GAC durante su polarización a 0,8 y 1,2 V vs. Ag/AgCl/NaCl, 3M, respectivamente (dosis de carbono = 0,3 g, CO = 2,5 mg .L-1, V = 0,5 L, pH = 7, T = 298 K y 300 rpm).

Las Figuras 3.12a y 3.12b muestran la variación de la concentración de arseniato en la fase líquida (C₁/C₀) a cada potencial anódico aplicado en los electrodos F400 P y F400 TT, respectivamente. El equilibrio de adsorción de los electrodos se alcanzó en 5 horas a todos los potenciales aplicados. Se observó que las capacidades de adsorción de F400 P y F400 TT disminuyeron 17.5% y 17.7% a 0.61 V, respectivamente, en contraste con la capacidad obtenida sin aplicación de potencial. Incluso la tasa de adsorción del proceso electroasistido en el electrodo F400 TT disminuyó con respecto a la adsorción específica normal (OCV). El E_{PZC} es un parámetro clave en los métodos electroasistidos para la eliminación de iones porque en E > E_{PZC}, , el E_{PZC} para 400 TT fue de 0.26 V, por lo que aunque se esperaba retención de iones en la interfase, se observó incluso menos que en la etapa sin estímulo eléctrico, disminuyendo así la remoción de arseniato. Lo mismo sucedió con el electrodo

F400 P con un E_{PZC} de 0.16 V, pero a 0.61 V *vs* NHE, la carga del electrodo fue insignificante en comparación con su E_{PZC} . En estudios con partículas de carbón activado bien definidas y dispersas en solución electrolítica, se ha observado que al polarizarse parte del agua se inmoviliza en la superficie al entrar en los poros por lo que ya no está disponible como disolvente, por lo que no habría adsorción sustancial de aniones en el equilibrio (Müllier & Kastening, 1994).



Figura 3.12. Experimentos de adsorción (OCV) y electroadsorción con tratamiento anódico a 0,4, 0,8 y 1,2 V (*vs* Ag/AgCl/3M NaCl) o 0,61, 1,01 y 1,41 V *vs* NHE respectivamente, en a) F400 P y b) Electrodos F400 TT en celda electroquímica discontinua, conteniendo una dosificación de carbón de 0,3 g, C $_0$ = 2,5 mg L ⁻¹ de arseniato, V = 0,5 L, pH = 7, T = 298 K y 300 rpm.

Cuando el electrodo F400 P se polarizó anódicamente a 1.01 y 1.41 V (Figura 3.12a), la capacidad de adsorción aumentó a 3.14 y 3.22 mg g ⁻¹, respectivamente, pero la tasa de adsorción aumentó solo a 1.41 V, especialmente durante las primeras 2 h. En este paso el incremento de la tasa de adsorción fue del 8 % (1.35 mg g ⁻¹ h ⁻¹) en comparación con la de la etapa sin estímulo eléctrico a OCP (1.01 mg g ⁻¹ h ⁻¹). En el caso del electrodo F400 TT,

el tratamiento anódico produjo un efecto más significativo sobre la tasa de adsorción y la capacidad de adsorción que en el caso del electrodo F400 P. La tasa de adsorción para el F400 TT sin polarización fue mayor y aumentó con la adsorción electroasistida a 1.01 y 1.41 V en dos horas. Como se muestra en la Figura 3.12b, este electrodo eliminó el 50 % de la concentración inicial de arseniato a OCV y a 0.61 V en 2 h, en comparación con el 63 y el 66 % alcanzados a 1.01 y 1.41 V, respectivamente. Al mismo tiempo, la tasa de adsorción aumentó 26.7 % (1.29 mg g⁻¹ h⁻¹) y 33.6 % (1.36 mg g⁻¹ h⁻¹) a 1.01 y 1.41 V, respectivamente, en las primeras 2 horas. Es claro que en el caso de los electrodos F400 P y F400 TT, el campo eléctrico tuvo un mayor efecto en las primeras etapas del proceso de adsorción, es decir, principalmente en la transferencia de masa a través de la capa límite de líquido estacionario sobre la superficie externa de la partícula o difusión porosa restringida del adsorbato en los poros más grandes de la partícula de carbono. La polarización también facilita el acceso del adsorbato a los poros más estrechos y a los sitios de adsorción que estuvieran disponibles, mediante transporte masivo por difusión y migración. El aumento en la capacidad de adsorción del F400 TT podría estar relacionado con una mayor conductividad y capacitancia efectiva (Figuras 2.7 y 2.8, capitulo 2), así como con la mayor distribución de carga superficial positiva (Figura 3.5) lo que sugiere un mayor número de láminas de grafito sobre las cuales las cargas positivas pueden deslocalizarse, lo que facilita la polarización de dicho electrodo, y que a su vez favorece una mejor disposición de los aniones en la superficie de los adsorbentes mediante un mecanismo por fisisorción. Cabe mencionar que los perfiles de corriente eléctrica de los electrodos F400 P y F400 TT respectivamente, se mantuvieron constantes durante el tiempo que duró el tratamiento, lo que refleja la estabilidad de los sistemas electrodo/electrolito (Figura 3.13 a y b).



Figure 3.13. Perfil de corriente del electrodo F400 P (a) y F400 TT (b) en solución de arseniato de 2,5 mg.L-1 a pH 7 y temperatura ambiente, bajo agitación constante.

3.3.8 Adsorción electroasistida mediante aumento secuencial del potencial aplicado.

En esta parte del estudio, los electrodos alcanzaron el equilibrio de adsorción de arseniato en OCV primero y luego se polarizaron con un aumento secuencial del valor del potencial anódico, alcanzando un nuevo equilibrio después de cada paso de polarización. Los valores de potencial de media celda aplicados fueron los mismos que los utilizados anteriormente, 0.61, 1.01 y 1.41 V *vs.* NHE.

La Figura 3.14 muestra la adsorción de arsénico en función del tiempo para los electrodos F400 P y F400 TT para un experimento de cuatro etapas, que se dividen en regiones para cada valor de potencial aplicado. Se observó un aumento en la capacidad de adsorción en cada paso de polarización luego de haber alcanzado el respectivo equilibrio. Las etapas de adsorción iniciales alcanzaron un valor de meseta similar al observado en la Figura 3.10 en 5 horas. A diferencia de los resultados obtenidos con un tratamiento de electroadsorción aplicando un valor de potencial único, en este caso el tratamiento a 0.61 V provocó un aumento de la captación de arsénico hasta alcanzar una capacidad de adsorción de 1.35 y 2.48 mg g⁻¹ para el F400 P y Electrodos F400 TT, respectivamente.



Figura 3.14. Experimentos de adsorción (OCP) y electroadsorción con aumento secuencial del potencial aplicado: 0,4, 0,8 y 1,2 V (*vs.* Ag/AgCl/NaCl 3 M) o 0,61, 1,01 y 1,41 V *vs* NHE respectivamente , en función del tiempo indicado por líneas verticales, en a) electrodos F400 P y b) F400 TT en celda electroquímica asimétrica, conteniendo una dosis de carbón de 0.3 g, C $_0$ = 2.5 mg L $^{-1}$ de arseniato, V = 0.5 L, a pH = 7, T = 298 K y 300 rpm.

Ambos materiales carbonosos presentaron un pH_{PZC} alcalino y un bajo contenido de grupos funcionales oxigenados en contraste con F400 OX, por lo que este desplazamiento puede

atribuirse a la carga negativa del arseniato adsorbido, que invirtió la polaridad de la superficie del electrodo.

Aumentos adicionales del potencial anódico provocaron una eliminación de As(V) aún mayor, después de la adsorción electroasistida a 1.01 y 1.41 V *vs.* NHE, y en estos dos casos se pueden diferenciar dos velocidades de adsorción-diferentes, en el electrodo F400 P. La capacidad de adsorción de F400 P aumentó a 2.23 y 2.56 mg g ⁻¹ a 1.01 y 1.41 V *vs.* NHE, respectivamente, siendo la más rápida la que se produjo a 1.41 V, en comparación con el estímulo de potencial al mismo valor anódico, aplicado desde el inicio que fue de 1.77 mg g ⁻¹. Por otro lado, las capacidades de adsorción de F400 TT a 1.01 y 1.41 V fueron de 2.84 y 3.27 mg g⁻¹, respectivamente, que fueron similares a los resultados de la Figura 3.14.

En estudios previos de sistemas electroasistidos con materiales de electrodos similares, GAC F400, se ha observado que la capacidad de adsorción aumenta directamente con el aumento del potencial aplicado. La capacidad de adsorción más alta para nuestro estudio fue de 3.14 mg g⁻¹, a 1.01 V o potencial de celda de 1.6 V. En la Figura 3.15 se muestran las capacidades de adsorción de los GAC F400 P y F400 TT logradas aplicando un potencial antes y después de alcanzar el equilibrio de adsorción (F400 P eq y F400 TT eq).



Figura 3.15. Capacidades de adsorción de los GAC F400 P y F400 TT obtenidas aplicando un potencial antes y después de alcanzar el equilibrio de adsorción (F400 P eq y F400 TT eq).

Por otro lado, la Figura 3.16 muestra que el paso de desorción a 0.011 V *vs.* NHE produjo un 90% de reversibilidad, lo que significa que el 10% de la concentración inicial de As(V) permaneció adsorbido. Esto puede ser el resultado de una interacción electrostática entre el arsénico y el electrodo polarizado durante el tratamiento de electroadsorción.



Figura 3.16. Experimento de desorción de arseniato con polarización anódica a 1,01 V frente a NHE (-0,1 V frente a Ag/AgCl/NaCl 3 M), en electrodo F400 TT en celda electroquímica asimétrica, que contiene una dosis de carbono de 0,3 g, $C_0 = 2.5$ mg. L⁻¹ of arsenate, V = 0.5 L, pH = 7, T = 298 K and 300 rpm.

3.3.9 Efecto de la oxidación electroquímica del electrodo a 1.2 V sobre la capacidad de adsorción de arsénico.

Finalmente, se evaluó el efecto de la polarización a 1.41 V *vs.* NHE (potencial de celda de 1.74 V) sobre la química superficial de los materiales GAC mediante la determinación de la distribución de pKa y valor de pH_{PZC} después del tratamiento de electroadsorción. Como control, los electrodos se polarizaron sin presencia de arseniato. Los resultados se enumeran en la Tabla 3.5 y las Figuras 3.17 y 3.18.



Figura 3.17. Distribución de carga de F400 P (a) y F400 TT (b) antes y después de la polarización a 1,2 V frente a Ag/AgCl/3M NaCl (1,41 V frente a NHE).

Tabla 3.5. Resultados de la titulación potenciométrica y distribución de pKa para F400 P y F400 TT, antes y después de la polarización a 1,2 V (*vs.* Ag/AgCl/NaCl 3 M) en ausencia de adsorción de arseniato.

Material	pH _{PZC}	Distribución pKa (mmol.g ⁻¹)			
		carboxilo lactona		fenólico	
		(3 < pKa < 7)	(7 < pKa < 8)	(8 < pKa < 11)	
F400P	8.82	0.091	0.031	0.066	
F400 P 1,2 V	8.25	0.121	0.052	0.104	
F400 TT	10.1	0.084	0.034	0.288	
F400 TT 1,2 V	9.62	0.104	0.041	0.276	



Figura 3.18. Distribución de pKa de grupos disociados en la superficie del F400 P (a) y F400 TT (b) antes y después de aplicar 1.2 V frente a Ag/AgCl/3M NaCl (1.41 V frente a NHE).

El carbón prístino (F400 P) exhibió un aumento en la concentración de grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, y como consecuencia el pH_{PZC} cambió de 8.82 a 8.25. En el caso de F400 TT, se observó una ligera disminución del pH_{PZC}, de 10.1 a 9.62, relacionado con un aumento de los grupos carboxílicos y lactónicos, mecanismo descrito por Yue et al. en 1999. La electro-oxidación de los electrodos de carbón activado provocó una disminución del 14% y 12% en la capacidad de adsorción de arseniato para F400 TT y F400 P, respectivamente. Estos resultados mostraron la importancia de seleccionar los valores de potencial que mejor contribuyan a la capacidad de adsorción, pero no a las pérdidas de energía por oxidación del electrodo.
3.4 Conclusiones.

La adsorción electroasistida de As(V) se realizó sobre electrodos empacados con carbón activado granular en malla de acero inoxidable como colector eléctrico sin aglomerante, ni aditivo conductor. Se observó una influencia significativa de la química superficial sobre el potencial anódico aplicado, la conductividad, la capacitancia y el potencial de carga cero del electrodo. El mecanismo de adsorción del As(V) consistió en una primera etapa de quimisorción a través de la complejación del ion arseniato con los oxihidróxidos de hierro contenidos en el material carbonoso, seguida de un proceso de fisisorción favorecido por la polarización del electrodo.

Se determinó una baja capacidad de adsorción en un material oxidado por tratamiento ácido, debido a una alta densidad de grupos funcionales oxigenados que no permiten el acceso de los iones a los poros, a pesar de la polarización. Además, el tratamiento de electroadsorción se combinó con reacciones faradaicas. Por otro lado, el material reducido por tratamiento térmico presentó la mayor capacidad de adsorción debido a una menor presencia de grupos funcionales y una mayor capacidad de acomodar iones en su superficie. Este electrodo requería una etapa de adsorción antes de realizar una polarización, ya que se observó que una polarización desde el inicio favorecía la inmovilización de las moléculas de agua que impiden la entrada de iones arseniato en los poros, especialmente al potencial de media celda más bajo aplicado a 0.61 V.

Los mejores resultados en términos de capacidad y velocidad de adsorción se obtuvieron para el electrodo tratado térmicamente, que presentó un 39% de remoción de arsénico después de un aumento secuencial del potencial aplicado. Por lo tanto, el estímulo eléctrico y el equilibrio de adsorción podrían usarse como control de la cantidad de carga necesaria

107

para aumentar la adsorción de este contaminante en los electrodos de carbón activado. Por otro lado, la aplicación del mayor valor de potencial a 1.2 V *vs* Ag/AgCl/NaCl 3 M (1.41 V *vs*. NHE) favoreció la oxidación electroquímica del electrodo de carbonoso, lo que disminuyó la capacidad de adsorción cuando se vuelve a utilizar, debido al acoplamiento del proceso de electroadsorción con reacciones rápidas farádicas.



Capítulo 4. Estudio de competencia de electroadsorción de iones arseniato, un acercamiento a la aplicación de esta tecnología.



4.1 Introducción.

En la literatura se ha reportado que la polarización anódica de materiales de carbón activado en sistemas capacitivos de desionización y electroadsorción ha aumentado la capacidad de adsorción y la cinética de eliminación de arseniato. Sin embargo, un aspecto que ha sido poco estudiado es el efecto de la presencia de otros aniones en un estudio de competencia. Aunque la naturaleza de las soluciones electrolíticas juega un papel importante en las características de eliminación de iones, pocos investigadores se han centrado en los efectos de la carga y el tamaño de los iones en la capacidad de electroadsorción. En primer lugar, Gabelich et al. (Gabelich et al., 2002), informaron que, al usar electrodos de aerogel de carbono, el radio hidratado de los iones en una solución controló principalmente la preferencia de la electroadsorción en un entorno competitivo. Es decir, los iones monovalentes con radios hidratados más pequeños se adsorbieron más eficazmente de una solución que los iones multivalentes con radios más grandes. Por el contrario, otros investigadores han demostrado que los iones multivalentes se electroadsorben preferentemente en los electrodos de carbón activado, lo que conduce a una mayor capacidad de adsorción que los iones monovalentes.

En el caso específico del estudio de adsorción de arseniato electroasistida, (C. S. Fan, Tseng, Li, & Hou, 2016b) evaluaron el efecto competitivo de los iones nitrato, sulfato, fluoruro y cloruro frente al arseniato. En su estudio de selectividad con As(V), informaron que los aniones se eliminaron preferentemente en el siguiente orden: $NO_3^- > SO_4^{2-} > F^- > CI^- > As$. Sin embargo, no utilizaron proporciones de iones equimolares en su trabajo, por lo que el arsénico, al estar en una concentración más baja, evidentemente tendría las capacidades de adsorción más bajas.

110

La tendencia opuesta en la electroadsorción de iones preferenciales, así como los pocos informes sobre la electroadsorción de arseniato, evidencian la importancia de estudiar procesos de competencia, ya que mediante estos se podrá conocer la selectividad de la electroadsorción utilizando un material bituminoso tratado térmicamente.

4.2 Materiales y métodos.

4.2.1 Material de carbón activado.

El material de carbono utilizado fue el material granular F400 (las especificaciones de los materiales se describen en el capítulo 2) tratado térmicamente (650 °C, 30 min y bajo un flujo de H₂/Ar). Sus propiedades químicas de textura y superficie se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1	Propiedades	químicas	de	textura	у	superficie	del	material	F400	tratado
térmicame	ente.									

	Fe	рН	Area superficial	V micro	V _{meso}	V _{macro}	VALORACIÓN BOEHM (meq/g)				
	%	PZC	m ² .g ⁻¹	cm ³ .g ⁻¹	cm ³	cm ³ .g ⁻¹	CO=0	000	С-ОН	C=	total
					.g ⁻¹					0	
F400 TT	0.27	10.1	860	0.303	0.072	0.006	0.062	0.000	0.244	0.01	0.31
										0	6

Se seleccionó F400 TT tomando como referencia los resultados anteriores en este estudio,

ya que este material presentó la mayor capacidad de adsorción de As(V) (3.14 mg.g⁻¹, a

una concentración inicial de C₀ 2.5 mg.L⁻¹ de As(V)) al aplicar un potencial anódico de 0.8 V vs Ag/AgCl/NaCl 3 M, en comparación con los demás materiales evaluados (F400 prístino y F400 oxidado). Además, mediante los estudios de caracterización electroquímica se demostró que este material presentó la mayor capacitancia (29 F.g⁻¹) y un potencial de carga cero de 0.05 V *vs.* Ag/AgCl/NaCl 3 M lo que permitió un amplio intervalo de polarización, en relación a lo que se observó en los demás materiales evaluados.

4.2.2 Condiciones experimentales de cinéticas de competencia.

a) Potencial anódico.

El potencial anódico aplicado en los experimentos de adsorción electroasistida de iones competitivos fue de 0.8 V frente a Ag/ AgCl/NaCl 3 M. El potencial anódico se seleccionó de los experimentos previos de adsorción electroasistida de arseniato (Co 2.5 mg.L⁻¹), donde se logró la mayor capacidad de adsorción (3.14 mg.g⁻¹) y la cinética de adsorción más rápida de As(V).

La concentración inicial de arseniato de sodio se estableció en función de los límites de detección de los equipos analíticos para la cuantificación de aniones fluoruro, sulfato y fosfato. Así, en todos los experimentos la C_0 de As(V) fue de 10 mg/L o 0.13 mM de As(V). El volumen de celda utilizado en cada unidad experimental fue de 50 mL.

b) Concentración inicial de arseniato de sodio.

A partir de la capacidad de adsorción determinada en el paso anterior (3.14 mg.g⁻¹) y las nuevas condiciones experimentales, se realizaron los cálculos para fijar la masa de carbón activado, mediante el siguiente balance de masa:

$$m = \frac{V(Co - C)}{q}$$

donde, V es el volumen de la celda (50 mL), Co es la concentración inicial de As(V), 10 mg.L⁻¹ y C la concentración final 2 mg.L⁻¹ (esta se determinó a partir del % de remoción alcanzada en el equilibrio observado en el estudio cinético anterior, es decir al llegar al 80% de C₀), finalmente la q utilizada fue de 3.14 mg.g⁻¹.

$$m = \frac{(0.05\,L)(10-2)}{3.14} = 0.127\,g$$

Así que la masa utilizada en todos los electrodos fue de 0.12 g.

c) Unidad experimental y metodología de cinética competitiva.

Los aniones seleccionados para evaluar el estudio de competencia fueron: Fluoruros (F-1), Sulfatos (SO4-2) y Fosfatos (PO4-3). Para ello se prepararon soluciones en relaciones de equimoles (0.13 mM) con arseniato individualmente y en mezcla, utilizando sales de NaF, Na₂SO₄ y Na₂HPO₄, en agua desionizada a pH 7.

La celda de tres electrodos utilizada en los experimentos de adsorción electroasistida se muestra en la Figura 4.1.



Figura 4.1. Disposición de celda con arreglo de tres electrodos utilizada para experimentos de adsorción de arseniato y electroadsorción y estudios de competencia con otros aniones. Electrodo de trabajo (WE) empaquetado con carbono F400 TT, contraelectrodo (CE) malla de acero y electrodo de referencia (RE) Ag/AgCI/NaCI 3 M.

Las dimensiones de los electrodos utilizados fueron las siguientes: ánodo, 1.5 x 1.5 cm y cátodo, 2.5 x 2.5 cm. Se colocó una malla de polipropileno entre los electrodos, de manera que la distancia entre ambos electrodos fuera la misma en todos los experimentos, utilizando un arreglo tipo sándwich (Figura 4.2).





d) Estudio cinético.

El estudio cinético se llevó a cabo mediante una metodología de celdas de sacrificio, en la que se utilizaron 7 celdas para cada cinética, desconectando cada celda de la perturbación potenciostática en los tiempos de 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 6 y 8 horas. Posteriormente, se midió la conductividad y el pH. Finalmente, se recogieron las muestras y se cuantificaron los aniones. Los experimentos de control de adsorción se realizaron siguiendo la misma metodología, en la que no se aplicó el potencial de los materiales de carbono; es decir, a potencial de circuito abierto (OCP). El arseniato, el fosfato y el sulfato se cuantificaron mediante ICP-OES, mientras que el ion fluoruro se cuantificó mediante un electrodo selectivo de iones.

4.3 Resultados y discusiones.

4.3.1 Cinética de adsorción y adsorción electroasistida de arseniato de sodio.

Para evaluar el efecto de la presencia de PO₄, SO₄ y F⁻¹, el primer experimento consistió en evaluar el efecto del potencial sobre la cinética de adsorción del arseniato de forma individual, a una concentración inicial de 10 mg. L ⁻¹. Este experimento se utilizó como control experimental para evaluar el efecto de la presencia de iones F⁻¹, SO₄⁻² y PO₄⁻³, sobre las capacidades y velocidades de adsorción. La figura 4.3 muestra la cinética en ausencia de potencial (OCV) y al aplicar 0.8 V vs Ag/ AgCl / NaCl 3M. La capacidad alcanzada en el equilibrio (8 horas) en la cinética a OCV fue de 2,55 mg.g ⁻¹ (18,35 mmol.g⁻¹), mientras que a 0,8 V aumentó a 3,44 mg.g⁻¹ (24,76 mmol.g⁻¹). 1), lo que supone un aumento de la capacidad de adsorción del orden del 35%. En cuanto a la velocidad de la cinética de

adsorción, se observó que, al polarizarse, la velocidad aumentó de 3.09 (22.24 mmol.gh⁻¹) a 3.41 mg.gh⁻¹ (24.54 mmol.gh⁻¹). Este resultado es consistente con lo reportado en experimentos previos, así como en la literatura, en la cual se observó que la aplicación de potenciales positivos a los electrodos de carbón activado incrementó la capacidad y velocidad de adsorción, especialmente en las etapas iniciales del proceso (Bain, Calo, Spitz-Steinberg, Kirchner, & Axen, 2010; C. S. Fan, Tseng, Li, & Hou, 2016a).



Figura 4.3. Cinética de adsorción a potencial de circuito abierto (OCP) y adsorción electroasistida (0.8 V vs Ag/AgCl(KCl sat)) C_0 0,13 mM As (V), masa de carbón activado 0.12 g, pH 7 y temperatura ambiente.

La adsorción de arsénico en la superficie del carbón activado depende fuertemente de su especiación, pH y potencial redox. Considerando que el pH promedio del agua natural se encuentra entre 5.5 y 9.0, en los experimentos realizados en este trabajo se ajustó el pH a 7. Con base en el rango de pH y la estabilidad termodinámica del agua, el diagrama de

especiación de As (V) que se muestra en la Figura 4.4 establece que el arseniato estaría presente en la misma proporción en las formas aniónicas H₂AsO⁴⁻ y HAsO₄²⁻. Sin embargo en los experimentos donde se aplicó un potencial anódico de 0.8 V vs Ag/AgCl(KCl, sat), se observó una tendencia en la fluctuación del pH a lo largo del tiempo. En la cinética de adsorción electroquimicamente asistida de arseniato, el pH aumentó a 9 (a las 4 horas), lo que implica la aparición de una tercera especie, AsO₄³⁻. Esto es relevante, ya que la carga de los iones es uno de los factores que se han discutido en algunos artículos sobre competencia de aniones (Chen, Zhang, Wu, Wang, & Li, 2015). . Otro aspecto importante es que al aumentar el pH de la solución el material F400 TT (pH_{PZC}, 10.1) tendrá una menor densidad de cargas positivas, lo que provocaría una disminución en la capacidad de electro-adsorción.



Figura 4.4. Diagrama de especiación de arseniato C₀ 0.13mM As(V).

4.3.2 Estudio de competencia en adsorción y adsorción electroasistida de arseniato de sodio, en relación equimolar con fluoruros, fosfatos y sulfatos.

a) Mezcla binaria arseniato y fosfato.

Para evaluar el efecto de la presencia del ion PO₄⁻³, se realizaron cinéticas en ausencia de perturbación potenciostática (OCP) y aplicando 0.8 V vs Ag/AgCl(KCI, sat). La Figura 4.5 muestra el monitoreo de las concentraciones de ambos iones, durante 8 horas. La capacidad de adsorción del arseniato en presencia de fosfato a OCP fue de 0.66 mg.g⁻¹ (4,75 mmol.g⁻¹), esto representa una disminución de la capacidad de adsorción de alrededor del 74 %, en comparación con la cinética del As(V) individualmente. (Figura 4.3). Por otro lado, al aplicar el potencial de 0.8 V la capacidad de adsorción observada fue de 1.59 mg. g⁻¹ (11.44 mmol g⁻¹), siendo este 2.4 veces superior al observado sin potencial. Varios autores han reportado competencia en la adsorción entre el arseniato y el PO₄⁻³, principalmente debido a su estructura química similar. Por otra parte, las capacidades de adsorción de fosfato fueron de 1.85 (19.47 mmol. g⁻¹) y 2.87 mg.g⁻¹ (30.2 mmol.g⁻¹) en ausencia de potencial y aplicando 0.8 V, respectivamente. En ambos iones se observó que polarizar el electrodo aumenta la capacidad de adsorción, ya que el campo eléctrico aplicado aumenta la migración y la atracción electrostática en los sitios de adsorción.



Figura 4.5. Cinéticas de adsorción a potencial de circuito abierto (OCP) y electro adsorción (0.8V) de aniones arseniato y fosfato en mezcla. (▲) concentración de fosfato, (•) concentración de arseniato.

La tasa de adsorción tanto en los experimentos en ausencia de potencial, así como en al aplicar un potencial, mostraron que el fosfato se adsorbe más rápido que el arseniato. Para la cinética electroasistida la tasa de adsorción del fosfato fue de 19.16 mmol.gh⁻¹, mientras que para el arseniato fue de 15.83 mmol.gh⁻¹.

Como se puede observar en la figura 4.6, al pH inicial (7) las especies dominantes son $H_2PO_4^{-2}$ y HPO_4^{-2} . En los experimentos electroasistidos se observó un incremento del pH hasta 9.8 a las 2 horas, esto implicaría la aparición de la especie PO_4^{-3} , siendo muy similar al comportamiento observado con las especies del arseniato.



Figura 4.6 Diagrama de especiación de fosfato a C₀ 0.13Mm.

b) Mezcla binaria arseniato y sulfato

El anión sulfato ha sido reportado, junto con el fosfato, como uno de los más competitivos en el proceso de adsorción. La Figura 4.7 muestra la variación en la concentración de arseniato durante estos experimentos:



Figura 4.7 Cinética de adsorción a potencial de circuito abierto (OCP) y electroadsorción (aplicando 0.8V vs Ag/AgCl(KCl, sat)) de aniones arseniato y sulfato en mezcla a una C_0 0.13mM.

Las capacidades de adsorción de arseniato logradas en este experimento fueron de 0.64 (4.6 mmol.g⁻¹) y 1.66 mg.g⁻¹ (11.91 mmol.g⁻¹), a OCP y 0.8 V, respectivamente. Estas capacidades fueron muy similares a las observadas en la cinética de competencia con fosfato (Figura 4), ligeramente superiores en el caso de la cinética a 0.8 V en competencia con sulfato. Esto indica que ambas especies (PO_4^{-3} y SO_4^{-2}) tienen afinidad por sitios de adsorción específicos para el arseniato y por lo tanto compiten en el proceso de electroadsorción por este ion. La figura 4.8 muestra el diagrama de especiación correspondiente al ion sulfato, para esta mezcla el pH se incrementó de forma similar a la observada en la cinética de fosfato alcanzando un valor de 9.8 a las 2 horas, siendo la especie SO_4^{-2} la especie predominante.



Figura 4.8 Diagrama de especiación de sulfato a C₀ 0.13Mm.

c) Mezcla binaria arseniato y fluoruros.

Como se puede observar en la figura 4.9 el efecto de la presencia de este ion, resulta en una menor competencia de adsorción en comparación con los anones SO_4^{-2} y PO_4^{-3} . Esto se puede atribuir al hecho de que el fluoruro no ocupa los mismos sitios activos que el arseniato en su proceso de adsorción. Las capacidades de adsorción de arseniato calculadas fueron 1.99 (0.014 mmol.g⁻¹) y 2.78 mg.g⁻¹ (0.02 mmol.g⁻¹) a OCP y 0.8 V, respectivamente. En cambio en el caso del fluoruro las capacidades alcanzadas fueron de 0.14 (0.74 mmol.g⁻¹) y 0.29 mg.g⁻¹ (0.015 mmol.g⁻¹). En la figura 4.10 se muestra el diagrama de especiación del ion fluoruro, donde la especie predominante es el F⁻, varios autores hay

señalado que los iones monovalentes tienen un efecto de competencia menor al observado con iones polivalentes (como es el caso de SO_4^{-2} y PO_4^{-3}).



Figura 4.9. Cinética de adsorción (OCP) y electroadsorción (0.8V) de aniones arseniato y fluoruro en un 0.13 mM mezcla equimolar



Figura 4.10 Diagrama de especiación de fluoruro a C₀ 0.13Mm.

d) Competencia en la mezcla de aniones sulfato, fosfato y fluoruro.

La figura 4.11 muestra la cinética de adsorción del arseniato en presencia de los tres iones en la proporción equimolar de 0.13 mM. En estos experimentos las capacidades de adsorción a las 8 horas fueron de 0.58 y 1.35 mg.g⁻¹. A pesar de tener los tres iones, el efecto de competencia no es aditivo e incluso se puede observar que estos son comparables a cinéticas en las que se encontraba arseniato en soluciones equimolares individualmente con el anión fosfato y sulfato.



Figura 4.11. Cinéticas de adsorción (OCP) y electroadsorción (0.8V) de arseniato en mezcla equimolar 0.13 mM con fosfato, sulfato y fluoruro.

En forma de resumen la figura 4.12 muestra un gráfico comparativo de las capacidades de adsorción alcanzadas en los experimentos cinéticos analizados anteriormente. En la misma figura podemos concluir que el fosfato es el anión que presenta mayor competencia con el arseniato, seguido del sulfato y el fluoruro.



Figura 4.12. Capacidades de adsorción de arseniato en experimentos de competición con iones sulfato, fosfato y fluoruro, en relación equimolar 0.13Mm.

4.3.3 Monitoreo de pH y conductividad eléctrica en las cinéticas de competencia de iones (con y sin aplicación de potencial).

Las variaciones de pH en un proceso de adsorción se atribuyen al posible mecanismo por el cual los iones interactúan con la superficie de los materiales adsorbentes. En el caso del arseniato se sabe que puede ser adsorbido a materiales de origen bituminoso por dos mecanismos principales: (1) intercambio de ligandos y (2) interacciones de tipo electrostático. El primero de estos mecanismos de adsorción que se ha estudiado en las superficies de adsorbentes modificados es la coordinación de grupos hidroxilo de hidro(óxidos) ferrosos con ligandos OH- en la molécula de arseniato. En esta adsorción específica, las nanopartículas de oxihidróxido de hierro ubicadas en la superficie del carbón activado son capaces de reemplazar el ligando OH- de las moléculas de arseniato, formando compuestos de coordinación mono y bidentados que les permiten unirse a la superficie (Arcibar-Orozco, Josue, Rios-Hurtado, & Rangel-Mendez, 2014b).

La Figura 4.13 muestra las fluctuaciones en el pH y la conductividad medidas durante el desarrollo de la cinética del potencial de circuito abierto (OCP). Como se puede observar en ambos parámetros las fluctuaciones se mantienen dentro de un rango que podría considerarse estable. En el caso del pH las fluctuaciones en todos los experimentos van desde 6.8 a 7.7, en cambio en el caso de la conductividad se observa que cae después del inicio de cada experimento.

127



Figura 4.13 Fluctuaciones de pH (superior) y conductividad (inferior) monitoreadas a lo largo de las cinéticas de competencia de iones, sin perturbación potenciostática.

En las cinéticas de competencia de iones aplicando un potencial anódico de 0.8 V vs Ag/AgCl(KCl, sat), se realizó el mismo monitoreo de pH y conductividad que se muestra en la figura 4.14. Es muy interesante que en ambos casos los parámetros tienen una fluctuación con tendencia en forma de campana. Es decir, con aumentos importantes en tiempos cortos y con tendencia a la disminución al final de la cinética.



Figura 4.14. Cambios de pH y conductividad observados en el seguimiento de la cinética aplicando un potencial de 0.8 V vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M.

La aparición de reacciones farádicas en los electrodos de carbón activado puede provocar fluctuaciones de pH y la formación de subproductos químicos, lo que provoca fluctuaciones graves en las propiedades del agua. Él et al. (2016) informaron que el pH del efluente varió significativamente con diferentes voltajes en una celda de desionización capacitiva (CDI) operada en modo discontinuo. Aplicando un voltaje de 0.9 V, el pH aumentó rápidamente a ~ 10 y luego alcanzó el estado estacionario mientras que el pH del efluente aumentó ligeramente y luego disminuyó rápidamente a voltajes de celda superiores a 1.2 V. Las principales reacciones farádicas reportadas en los procesos de electroadsorción se muestran en Tabla 4.2.

Varios autores han señalado que las reacciones con mayor efecto sobre los cambios de pH son las de reducción de oxígeno en el cátodo, ya que consumen el H+, siendo un proceso dominante que puede ocurrir cuando el voltaje es relativamente bajo (por ejemplo, <1.0 V), resultando en un aumento del pH (Lee, Bae, & Choi, 2010). Además de esto, con un aumento en el voltaje de la celda, es posible promover reacciones de oxidación del electrodo de carbón, con liberación de H+ en la solución. Esto podría explicar el comportamiento de campana observado a las 8 horas de polarización.

Otras interpretaciones de las variaciones de pH observadas en el funcionamiento de los sistemas CDI podrían atribuirse a la diferencia en la movilidad iónica de H+, OH y otros iones.

Bouhadana et al. informaron que la fluctuación del pH se redujo significativamente al reemplazar el aire disuelto con nitrógeno (burbujeando gas nitrógeno en la solución), lo que sugiere que la fluctuación del pH depende en gran medida de las reacciones farádicas que involucran oxígeno en los electrodos de carbón (Dykstra, Keesman, Biesheuvel, & van der Wal, 2017; Oh et al., 2006; Changyong Zhang, He, Ma, Tang, & Waite, 2018).

130

Tabla 4.2. Tipo de reacciones farádicas descritas en los sistemas de desionización capacitiva y adsorción electroasistida.

Oxidación de material carbonoso.	Oxidación del agua	Reducción de oxigeno disuelto				
$C + H_2O \rightarrow C = O + 2H^+ + 2e^-$ $C + H_2O \rightarrow C - OH + H^+ + e^-$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^ E^0 = 0.21$ V/SHE	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^ E^0 = 1.23 \text{ V/SHE}$ $H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^+ + e^ E^0 = 2.80 \text{ V/SHE}$	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ $E^0 = 0.69$ V/SHE $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^0 = 1.78$ V/SHE $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^0 = 1.23$ V/SHE				

4.4 Conclusiones.

Se encontró que los iones polivalentes, como PO₄⁻³ y SO₄⁻², disminuyeron la capacidad de adsorción del arseniato sin la aplicación de potencial hasta un 75% para ambos iones, mientras que al aplicar un potencial de 0.8 V *vs* Ag/AgCl/NaCl 3 M la capacidad disminuyo 54 y 52 % respectivamente. Mientras que el ion fluoruro (monovalente) tuvo un menor efecto sobre la capacidad de adsorción del arseniato. En todos los sistemas evaluados, los procesos de adsorción electroquímicamente asistida presentaron las capacidades de adsorción más altas comparados con los sistemas donde no se realizó una perturbación potenciostática. Lo que demuestra que incluso en la presencia de otros iones, la polarización eléctrica incrementa las capacidades de adsorción de los materiales de carbón activado. El monitoreo de pH y conductividad permiten conocer las posibles reacciones farádicas que pueden ocurrir en estos sistemas, es importante buscar mecanismos o estrategias que permitan controlar las variaciones sobre todo de pH ya que este es un factor clave en la adsorción de los contaminantes iónicos.

Capítulo 5. Discusiones generales de la tesis.

5.1 Introducción.

La aplicación de las tecnologías electroquímicas en los procesos de remoción de contaminantes ha adquirido una gran relevancia en los últimos años. El enfoque de incorporar a esta rama de la Química como un proceso hibrido ha sido reportado desde hace varios años como una alternativa para mejorar el desempeño de los procesos de adsorción convencionales. Aunado a esto, el enfoque electroquímico permite ampliar el conocimiento que se tiene sobre los materiales adsorbentes como el carbón activado, al caracterizarlo mediante diversas técnicas electroquímicas.

5.2 Mecanismos involucrados en la adsorción electroquímicamente asistida de arseniato.

Los sistemas de adsorción asistidos electroquímicamente (electroadsorción) se consideran sistemas complejos debido a los múltiples factores que forman parte del proceso. Por lo que, en el desarrollo de esta tesis, se tuvo como primer paso el diseñar un sistema de electrodos empacados, en el que no se añadieran aditivos químicos,

Durante el desarrollo experimental de la presente tesis se pudieron evaluar la influencia de las reacciones farádicas y no farádicas durante el proceso de electroadsorción. Es importante señalar que los autores que han trabajado con especies de arseniato en sistemas de adsorción electroquímicamente asistida, han omitido los factores clave de este proceso. En el caso específico del ion arseniato, la presencia de óxidos metálicos debido al origen bituminoso del F400 es en gran medida el principal factor relacionado con la remoción de este ion. Esto pudo verificarse al perder la capacidad de adsorción al realizar el tratamiento acido de los materiales. Por lo que, al reducir la presencia de grupos funcionales oxigenados, el material adquiere propiedades básicas, las cuales mejoraron sustancialmente su capacidad de adsorción. Por otro lado, mediante los experimentos realizados se pudo demostrar que es importante establecer los límites de potencial anódico que pueden aplicarse, ya que pueden promoverse reacciones farádicas superficiales, las cuales decremento su capacidad de adsorción.

Finalmente, en la figura. 5.1 se realizó un resumen de todos los mecanismos involucrados en el proceso de adsorción electroquímicamente asistido del ion arseniato:



Figura 5.1. Mecanismos involucrados en la adsorción electroquímicamente asistida del ion arseniato.

Capítulo 6. Conclusiones finales y perspectivas.

6.1 Conclusiones Finales.

En este trabajo, se diseñó un prototipo de electrodo empacado con carbón activado granular, utilizando como colectores de corriente mallas de acero inoxidable. El prototipo elaborado permitió estudiar la relación de los grupos funcionales oxigenados con las propiedades electroquímicas de los materiales. De igual manera este diseño de electrodo permitió determinar un intervalo de valores de potenciales eléctricos para polarizarlos positivamente e incrementar la capacidad de adsorción de arseniato, sin promover reacciones de oxidación electroquímica rápidas en los materiales de carbón. Estos electrodos adsorbentes empacados se emplearon como electrodo de trabajo en celdas electroquímicas asimétricas, para enfocar el estudio sobre estos al polarizarse con control potenciostático.

La hipótesis de la tesis fue confirmada, ya que una mayor presencia de grupos oxigenados del tipo ácido como, ácidos carboxílicos tuvieron un efecto negativo en la capacidad de almacenar carga. Mientras que los grupos de carácter básico generados por un tratamiento térmico del material carbonoso, incrementaron la capacitancia y la capacidad de adsorción electroquímicamente asistida del ión arseniato. Los mejores resultados en términos de capacidad y velocidad de adsorción se obtuvieron para este electrodo con carácter básico o mayor grado de reducción, el cual presentó un 39% de remoción de arsénico después de un aumento secuencial del potencial de semicelda aplicado, en comparación con un electrodo sin polarizar. Además, este electrodo presentó una mayor conductividad y capacitancia efectiva, así como con la mayor distribución de carga superficial positiva, debido a una mayor exposición y número de láminas grafíticas sobre las cuales es posible deslocalizar cargas positivas, lo que facilita la polarización de este electrodo, además de favorecer una mejor disposición de los aniones en la superficie de este adsorbente, lo que podría conducir a favorecer un mecanismo por fisisorción, que aumenta la capacidad de adsorción. Por lo tanto, el estímulo eléctrico, el equilibrio y la carga superficial del material podrían usarse como control de la cantidad de carga eléctrica necesaria para aumentar la adsorción de este contaminante en los electrodos de carbón activado. Mediante una caracterización electroquímica en medios electrolíticos a pH 7 se determinó que la aplicación de un potencial de 1.2 V *vs* Ag/AgCI/NaCI 3 M (1.41 V *vs*. NHE) favoreció la oxidación electroquímica del electrodo empacado con el material con mayor grado de reducción, lo que disminuyó la capacidad de adsorción cuando se volvió a utilizar en otro proceso de electroadsorción, debido al acoplamiento del proceso de carga de la doble capa eléctrica con reacciones rápidas Faradaicas. Por lo tanto, se determinó que la aplicación de un potencial anódico de 0.8 V *vs*. Ag/AgCI/NaCI 3 M favoreció un incremento en las capacidades de adsorción y con menos contribución de la oxidación electroquímica del material carbonoso.

Finalmente, durante el estudio de competencia de iones en soluciones binarias equimolares, se encontró que los iones polivalentes, como PO₄³⁻ y SO₄²⁻, disminuyeron la capacidad de adsorción del arseniato sin la aplicación de potencial hasta un 75% para ambos iones, mientras que al aplicar un potencial de 0.8 V *vs* Ag/AgCl/NaCl 3 M la capacidad disminuyó 54 y 52 %, respectivamente. En todos los sistemas evaluados, los procesos de adsorción electroquímicamente asistida presentaron las capacidades de adsorción más altas comparados con los sistemas donde no se realizó una perturbación potenciostática.

6.2 Perspectivas.

Durante el desarrollo de la presente tesis, se detectaron varias oportunidades de investigación que podrían aportar una mayor comprensión de los materiales de carbón activado granular utilizados como electrodos empacados, en procesos de adsorción asistida electroquímicamente de contaminantes. Algunos de ellos se describen a continuación.

- La aplicación de potenciales eléctricos a los materiales de carbón permite la regeneración de la superficie de forma eficiente, esto puede acoplarse en sistemas de filtración en donde el crecimiento de microorganismos tiene un efecto negativo sobre las capacidades de adsorción de los materiales de carbón activado.
- Un aspecto interesante a evaluar son las modificaciones con óxidos metálicos, los cuales generan materiales adsorbentes con mayores capacidades de adsorción y selectividad. La combinación de tecnologías podría generar un sistema altamente selectivo.
- El estudio de otros grupos básicos de tipo amino o nitrogenados es una nueva línea de investigación aplicada al estudio de capacitores de doble capa eléctrica, además que estos pueden mejorar la selectividad para la remoción de iones como el arseniato.

Publicación científica derivada de la tesis.

Rigoberto Santoyo-Cisneros, J. Rene Rangel-Mendez, José L. Nava, E.R. Larios-Durán, Luis F. Chazaro-Ruiz, Influence of surface chemistry of activated carbon electrodes on electro-assisted adsorption of arsenate, Journal of Hazardous Materials, Volume 392, 2020, 122349, ISSN 0304-3894, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122349.

Participaciones en seminarios y congresos.

Santoyo-Cisneros, R., Rangel-Méndez, J. R., González-Lara M. A., Cházaro-Ruiz, L.F. "Influence of the degree of oxidation of granular activated carbon anodes in arsenate electroadsorption" en The World Conference on Carbon 2018. . 2 páginas Madrid, España. June 2018

Rigoberto Santoyo Cisneros (División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, México), Luis Felipe Cházaro Ruiz, José René Rangel-Méndez, Mario-Alberto Gonzáles-Lara. Study of electroadsorption process of arsenate ions within thermally and chemically modified activated carbon electrodes. The 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. 2 to 7 September 2018. Bologna, Italy.

Santoyo-Cisneros, R., Rangel-Méndez, J. R., Cházaro-Ruiz, L.F "Electroadsorción de iones arseniato sobre ánodos de carbón activado granular: efecto de grupos funcionales superficiales y contenido de hierro" en el Tercer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono (TLMC3), Bogotá Colombia 28-30 noviembre 2018

138

Reconocimientos recibidos por este trabajo.

Primer lugar en Presentación Oral en el 9° Simposio de Avances de Tesis de los Posgrados en Ciencias Ambientales del IPICYT AC., 26 y 27 de abril de 2018.

MENCIÓN DE HONOR, "Electroadsorción de iones arseniato sobre ánodos de carbón activado granular: efecto de grupos funcionales superficiales y contenido de hierro" en el Tercer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono (TLMC3), Bogotá Colombia 28-30 noviembre 2018

Bibliografía

- Abbas, Q., Pajak, D., Frąckowiak, E., & Béguin, F. (2014). Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte. *Electrochimica Acta*, *140*, 132–138. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.096
- Afkhami, A. (2003). A dsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area carbon cloth : an approach to purification of water and, *41*, 1320–1322.
- Afkhami, A., & Conway, B. E. (2002). Investigation of Removal of Cr (VI), Mo (VI), W (VI), V (IV), and V (V) Oxy-ions from Industrial Waste-Waters by Adsorption and Electrosorption at High-Area Carbon Cloth, 255, 248–255. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8157
- Ahuja, S. S., Consulting, A., Court, R., & Carolina, N. (2015). Overview of Global Water Challenges, 1–25. https://doi.org/10.1021/bk-2015-1206.ch001
- Alarcón-Herrera, M. T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H. B., Gutierrez, M., Reyes-Gomez, V. M., ... Sracek, O. (2013). Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 960–969. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005
- Amin, M. N., Kaneco, S., Kitagawa, T., Begum, A., Katsumata, H., Suzuki, T., & Ohta, K. (2006). Removal of Arsenic in Aqueous Solutions by Adsorption onto Waste Rice Husk. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *45*(24), 8105–8110. https://doi.org/10.1021/ie060344j
- Arcibar-Orozco, J. A., Josue, D.-B., Rios-Hurtado, J. C., & Rangel-Mendez, J. R. (2014a). Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic

removal by activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 249, 201–209. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.03.096

- Arcibar-Orozco, J. A., Josue, D. B., Rios-Hurtado, J. C., & Rangel-Mendez, J. R. (2014b). Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 249, 201–209. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.096
- Armienta, M. A., & Segovia, N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(4), 345–353. https://doi.org/10.1007/s10653-008-9167-8
- Bain, E. J., Calo, J. M., Spitz-Steinberg, R., Kirchner, J., & Ax??n, J. (2010). Electrosorption/electrodesorption of arsenic on a granular activated carbon in the presence of other heavy metals. *Energy and Fuels*, *24*(6), 3415–3421. https://doi.org/10.1021/ef901542q
- Bain, E. J., Calo, J. M., Spitz-Steinberg, R., Kirchner, J., & Axén, J. (2010). Electrosorption/electrodesorption of arsenic on a granular activated carbon in the presence of other heavy metals. *Energy and Fuels*, *24*(6), 3415–3421. https://doi.org/10.1021/ef901542q
- Bandosz, T. J., & Ania, C. O. (2006). Chapter 4 Surface chemistry of activated carbons and its characterization. *Interface Science and Technology*, 7(C), 159–229. https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X
- Bandosz, Teresa J., Jagiello, J., & Schwarz, J. A. (1992). Comparison of Methods to Assess Surface Acidic Groups on Activated Carbons. *Analytical Chemistry*, *64*(8), 891–895. https://doi.org/10.1021/ac00032a012
- Beralus, J.-M., Ruiz-Rosas, R., Cazorla-AmorÃ³s, D., & MorallÃ³n, E. (2014).
 Electroadsorption of Arsenic from Natural Water in Granular Activated Carbon.

Frontiers in Materials, 1(November), 1–9. https://doi.org/10.3389/fmats.2014.00028

- Beralus, J. M., Ruiz-Rosas, R., Cazorla-Amorós, D., & Morallón, E. (2014).
 Electroadsorption of arsenic from natural water in granular activated carbon.
 Frontiers in Materials, 1(November), 1–9. https://doi.org/10.3389/fmats.2014.00028
- Biesheuvel, P. M., Fu, Y., & Bazant, M. Z. (2012). Electrochemistry and capacitive charging of porous electrodes in asymmetric multicomponent electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 48(6), 580–592. https://doi.org/10.1134/S1023193512060031
- Biniak, S., Szymański, G., Siedlewski, J., & Świątkowski, A. (1997). The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon*, *35*(12), 1799–1810. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00096-1
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0
- Camacho, L. M., Guti??rrez, M., Alarc??n-Herrera, M. T., Villalba, M. de L., & Deng, S. (2011). Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere*, *83*(3), 211–225. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.067
- Chen, Z., Zhang, H., Wu, C., Wang, Y., & Li, W. (2015). A study of electrosorption selectivity of anions by activated carbon electrodes in capacitive deionization. *Desalination*, 369, 46–50. https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.022
- Cheng, P. Z., & Teng, H. (2003). Electrochemical responses from surface oxides present on HNO3-treated carbons. *Carbon*, *41*(11), 2057–2063. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00212-4
- Chingombe, P., Saha, B., & Wakeman, R. J. (2005a). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, *43*(15), 3132–3143.
https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.021

- Chingombe, P., Saha, B., & Wakeman, R. J. (2005b). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, 43, 3132–3143. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.021
- Dai, M., Xia, L., Song, S., Peng, C., Rangel-Mendez, J. R., & Cruz-Gaona, R. (2018). Electrosorption of As(III) in aqueous solutions with activated carbon as the electrode. *Applied Surface Science*, 434, 816–821. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.10.238
- De La Puente, G., Pis, J. J., Menéndez, J. A., & Grange, P. (1997). Thermal stability of oxygenated functions in activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 43(2), 125–138. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(97)00060-0
- Dykstra, J. E., Keesman, K. J., Biesheuvel, P. M., & van der Wal, A. (2017). Theory of pH changes in water desalination by capacitive deionization. *Water Research*, *119*, 178–186. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.039
- Fan, C.-S., Tseng, S.-C., Li, K.-C., & Hou, C.-H. (2016). Electro-removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 208–215. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.055
- Fan, C. S., Liou, S. Y. H., & Hou, C. H. (2017). Capacitive deionization of arseniccontaminated groundwater in a single-pass mode. *Chemosphere*, *184*, 924–931. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.068
- Fan, C. S., Tseng, S. C., Li, K. C., & Hou, C. H. (2016a). Electro-removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials*, 312(Iii), 208–215. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.055

- Fan, C. S., Tseng, S. C., Li, K. C., & Hou, C. H. (2016b). Electro-removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 208–215. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.055
- Ferguson, J. F., & Gavis, J. (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters.
 Water Research, 6(11), 1259–1274. https://doi.org/10.1016/0043-1354(72)90052-8
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2009). A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 552–559. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.057
- Gabelich, C. J., Tran, T. D., & Suffet, I. H. "Mel." (2002). Electrosorption of Inorganic Salts from Aqueous Solution Using Carbon Aerogels. *Environmental Science & Technology*, *36*(13), 3010–3019. https://doi.org/10.1021/es0112745
- George, C. M., Sima, L., Helena, M., Arias, J., Mihalic, J., Cabrera, L. Z., ... Gilman, R. H. (2014). Arsenic exposure in drinking water: an unrecognized health threat in Peru. *Bull World Health Organ*. https://doi.org/10.2471/BLT.13.128496
- Hou, C. H., & Huang, C. Y. (2013). A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization. *Desalination*, *314*, 124–129. https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.029
- Huang, C. C., & Su, Y. J. (2010). Removal of copper ions from wastewater by adsorption/electrosorption on modified activated carbon cloths. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 477–483. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.030
- Jadhav, S. V., Bringas, E., Yadav, G. D., Rathod, V. K., Ortiz, I., & Marathe, K. V. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current

technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, *16*2, 306–325. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020

- Jia, B., & Zhang, W. (2016). Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review. *Nanoscale Research Letters*, *11*(1), 1–25. https://doi.org/10.1186/s11671-016-1284-1
- Kobya, M., Demirbas, E., & Ulu, F. (2016). Evaluation of operating parameters with respect to charge loading on the removal efficiency of arsenic from potable water by electrocoagulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(2), 1484– 1494. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.016
- Lee, J. H., Bae, W. S., & Choi, J. H. (2010). Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process. *Desalination*, 258(1–3), 159–163. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.020
- Li, C. (2013). How Does Atomic Force Microscopy Work and What Can It Do?, 2. Retrieved from https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/SurfaceAnalysis/AFM/Webinars/How_Does_Atomic_Force_Microscopy_Wor k_and_What_Can_It_Do-Webinar.pdf
- Litter, M. I., Morgada, M. E., & Bundschuh, J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*, *158*(5), 1105–1118. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.028
- Ma, D., Wang, Y., Han, X., Xu, S., & Wang, J. (2017). Separation and Puri fi cation Technology Electrode con fi guration optimization of capacitive deionization cells based on zero charge potential of the electrodes. *Separation and Purification Technology*, *189*(August), 467–474. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.025
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007a). Arsenic removal from water/wastewater using

adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), 1–53. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006

- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007b). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1–53. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006
- Müllier, M., & Kastening, B. (1994). The double layer of activated carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 374(1–2), 149–158. https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03372-2
- Nian, Y.-R., & Teng, H. (2002). Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(8), A1008. https://doi.org/10.1149/1.1490535
- Nieto-Delgado, C., & Rangel-Mendez, J. R. (2012). Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water. *Water Research*, *46*(9), 2973–2982. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.026
- Noked, M., Soffer, A., & Arubach, D. (2011). The electrochemistry of activated carbonaceous materials: Past, present, and future. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(7–8), 1563–1578. https://doi.org/10.1007/s10008-011-1411-y
- Oh, H. J., Lee, J. H., Ahn, H. J., Jeong, Y., Kim, Y. J., & Chi, C. S. (2006). Nanoporous activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution. *Thin Solid Films*, *515*(1), 220–225. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.146
- Omosebi, A., Gao, X., Landon, J., & Liu, K. (2014). Asymmetric electrode configuration for enhanced membrane capacitive deionization. ACS Applied Materials and Interfaces, 6(15), 12640–12649. https://doi.org/10.1021/am5026209
- Oren, Y., Tobias, H., & Soffer, A. (1983). Removal of bacteria from water by electroadsorption on porous carbon electrodes. *Journal of Electroanalytical*

Chemistry, 156(C), 347-351. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80685-8

- Parga, J. R., Cocke, D. L., Valenzuela, J. L., Gomes, J. A., Kesmez, M., Irwin, G., ... Weir, M. (2005). Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in la Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1–3), 247–254. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.017
- Pattanayak, J., Mondal, K., Mathew, S., & Lalvani, S. B. (2000). A Parametric evaluation of the removal of As(V) and As(III) by carbon-based adsorbents. *Carbon*, *38*(4), 589–596. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00144-X
- Peng, L., Chen, Y., & Dong, H. (2015). Removal of Trace As (V) from Water with the Titanium Dioxide / ACF Composite Electrode. https://doi.org/10.1007/s11270-015-2463-x
- Peng, Z., Zhang, D., Shi, L., Yan, T., Yuan, S., Li, H., ... Fang, J. (2011). Comparative electroadsorption study of mesoporous carbon electrodes with various pore structures. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(34), 17068–17076. https://doi.org/10.1021/jp2047618
- Podgorski, J., & Berg, M. (2020). Global threat of arsenic in groundwater. *Science*, 368(6493), 845–850.
 https://doi.org/10.1126/SCIENCE.ABA1510/SUPPL_FILE/ABA1510_PODGORSKI _SM.PDF
- Porada, S., Zhao, R., van der Wal, A., Presser, V., & Biesheuvel, P. M. (2013). Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Journal of Progress in Materials Science*, *58*(8), 1388–1442. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005
- Porada, S., Zhao, R., Van Der Wal, A., Presser, V., & Biesheuvel, P. M. (2013).
 Review on the science and technology of water desalination by capacitive

deionization. *Progress in Materials Science*, *58*(8), 1388–1442. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005

- Qin, T., Shi, Z., Li, M., & Wang, C. (2015). Effect of reduction heat treatment in H 2 atmosphere on structure and electrochemical properties of activated carbon, 1437–1446. https://doi.org/10.1007/s10008-015-2767-1
- Rangel-Mendez, J. R., & Streat, M. (2002). Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: Influence of surface oxidation and solution pH. *Water Research*, *36*(5), 1244–1252. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00343-8
- Rasines, G., Lavela, P., Macías, C., Haro, M., Ania, C. O., & Tirado, J. L. (2012). Electrochemical response of carbon aerogel electrodes in saline water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 671, 92–98. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.02.025
- Ravenscroft, P., Brammer, H., & Richards, K. S. (2009). Arsenic pollution: a global synthesis. Wiley-Blackwell.
- Salame, I. I., & Bandosz, T. J. (2001). Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, *240*, 252–258. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7596
- Sánchez-gonzález, J., Stoeckli, F., & Centeno, T. A. (2011). The role of the electric conductivity of carbons in the electrochemical capacitor performance, *657*, 176–180. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.03.025
- Sánchez-González, J., Stoeckli, F., & Centeno, T. A. (2011). The role of the electric conductivity of carbons in the electrochemical capacitor performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 657(1–2), 176–180. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.03.025

- Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143–151. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006
- Sharma, K., Kim, Y. H., Gabitto, J., Mayes, R. T., Yiacoumi, S., Bilheux, H. Z., ... Tsouris, C. (2015). Transport of ions in mesoporous carbon electrodes during capacitive deionization of high-salinity solutions. *Langmuir*, *31*(3), 1038–1047. https://doi.org/10.1021/la5043102
- Shiu, H., Lee, M., Chao, Y., Chang, K., & Hou, C. (2019). Hotspot analysis and improvement schemes for capacitive deionization (CDI) using life cycle assessment. *Desalination*, *468*(July), 114087. https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114087
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *112*, 247–270. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009
- Velazquez-Jimenez, L. H., Arcibar-Orozco, J. A., & Rangel-Mendez, J. R. (2018). Overview of As(V) adsorption on Zr-functionalized activated carbon for aqueous streams remediation. *Journal of Environmental Management*, *212*, 121–130. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.072
- Wang, H., & Na, C. (2014). Binder-free carbon nanotube electrode for electrochemical removal of chromium. ACS Applied Materials and Interfaces, 6(22), 20309–20316. https://doi.org/10.1021/am505838r
- Wu, T., Wang, G., Zhan, F., Dong, Q., Ren, Q., Wang, J., & Qiu, J. (2016). Surfacetreated carbon electrodes with modi fi ed potential of zero charge for capacitive

deionization. *Water Research*, 93, 30–37. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.004

- Xu, Y., Zondlo, J. W., Finklea, H. O., & Brennsteiner, A. (2000). Electrosorption of uranium on carbon fibers as a means of environmental remediation.
- Yu, T.-H., Shiu, H.-Y., Lee, M., Chiueh, P.-T., & Hou, C.-H. (2016). Life cycle assessment of environmental impacts and energy demand for capacitive deionization technology. *Desalination*, 399, 53–60. https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.08.007
- Zafra, M. C., Lavela, P., Macías, C., Rasines, G., & Tirado, J. L. (2013). Electrosorption of environmental concerning anions on a highly porous carbon aerogel. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 708, 80–86. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.09.020
- Zaporozec, A., Aureli, A., Conrad, J. E., Hirata, R., Johansson, P.-O., Nonner, J. C., ... Weaver, J. M. C. (2002). Groundwater Contamination Inventory: A Methodological Guide. Unesco Ihp-Vi, Series on Groundwater, 2, 17–21.
- Zhang, Changyong, He, D., Ma, J., Tang, W., & Waite, T. D. (2018). Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) problems and possibilities: A review. Water Research, 128, 314–330. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.024
- Zhang, Chao, Jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., & Zhou, M. (2013). Threedimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review, 228, 455–467.