



Carmen R. Silupú¹, Rosa L. Solís², Gerardo J. F. Cruz^{3*}, Mónica M. Gómez⁴, José L. Solís⁴, Riitta L. Keiski⁵

¹Programa de Maestría en Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de Piura, Campus Universitario s/n Miraflores, Piura, Perú

²Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad Nacional de Tumbes, Av. Universitaria s/n Pampa Grande, Tumbes, Perú.

³Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Tumbes, Av. Universitaria s/n Pampa Grande, Tumbes, Perú.

⁴Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú.

⁵Faculty of Technology, University of Oulu, P.O.Box 4300, FI-90014, Finland.

*Autor para correspondencia: gcrucz@untumbes.edu.pe

Recibido: 24 de Enero de 2017. Aceptado: 09 de Mayo de 2017.

Caracterización de filtros comerciales para agua a base de carbón activado para el tratamiento de agua del río Tumbes - Perú

Resumen

Se caracterizaron y se evaluaron carbones activados comerciales (A, B, C y D) utilizados en filtros para el tratamiento de agua en la descontaminación de metales pesados presentes en agua de río y en la eliminación de microorganismos coliformes; los carbones comerciales resultaron tener estructuras microporosas y mesoporosas. Se determinaron áreas superficiales entre 705 y 906 m²/g. Los carbones fueron amorfos y se detectó la presencia de agentes antibacterianos, tales como Ag, Cl, Cu y Si. Se determinó que para el As y Pb, cuyas concentraciones iniciales en el agua contaminada (agua del Río Tumbes-Perú) fueron 56,7 y 224,0 µg/L, respectivamente, el porcentaje de adsorción fue cercano al 100%. También se encontró que la relación entre el pH de carga cero de los carbones y pH del agua del río durante los experimentos juega un rol determinante en la adsorción de los elementos analizados. Por otro lado, la capacidad antibacteriana fue evaluada satisfactoriamente frente a las siguientes cepas de bacterias gram negativas fecales: *Escherichia coli* (ATCC[®] 25922[™]), *Salmonella typhimurium* (ATCC[®] 14028[™]) y *Shigella flexneri* (ATCC[®] 12022[™]). Esta capacidad se basa en la presencia superficial en los carbones de los agentes antibacterianos mencionados.

Keywords: carbón activado, adsorción de As y Pb, remoción de bacterias fecales.

Characterization of water commercial filters based on activated carbon for water treatment of the Tumbes river - Peru

Abstract

Commercial activated carbon samples (A, B, C, and D) used in filters for the treatment of water were characterized and evaluated in the decontamination of heavy metals present in river water and in the elimination of coliform microorganisms. The carbon samples had microporous and mesoporous structures. Surface areas of between 705 and 906 m²/g were found. The carbon samples were amorphous and the presence of antibacterial agents such as Ag, Cl, Cu, and Si was detected. It was determined that for As and Pb, whose initial concentrations in contaminated water (water of the Tumbes river-Peru) were 56.7 and 224.0 µg/L, respectively, the percentage of adsorption was close to 100%. The relationship between point of zero charge pH of the activated carbons and pH of the river water during the experiments plays a determinant role in the adsorption of the analyzed elements. The antibacterial capacity was evaluated satisfactorily against the following strains of fecal gram negative bacteria: *Escherichia coli* (ATCC[®] 25922[™]), *Salmonella typhimurium* (ATCC[®] 14028[™]), and *Shigella flexneri* (ATCC[®] 12022[™]). This ability is based on the surface presence in the carbons of the mentioned antibacterial agents.

Palabras clave: activated carbon, adsorption of As and Pb, removal of fecal bacteria.

Caracterização de carvão ativado de filtros comerciais para tratamento da água do rio Tumbes - Perú

Resumo

Carvões ativados comerciais (A, B, C e D) usado em filtros para o tratamento de água foram caracterizados e avaliados na descontaminação de metais pesados da água do rio e para a remoção de microorganismos coliformes. Os carvões comerciais mostraram estruturas microporosas e mesoporosas. Foram determinadas as áreas superficiais entre 705 e 906 m²/g. As amostras de carvão foram amorfas e foi detectada a presença de agentes antibacterianos, tais como Ag, Cl, Cu e Si. Determinou-se que, no caso de As e Pb, cujas concentrações iniciais na água contaminada (água do rio Tumbes-Peru) foram de 56,7 e 224,0 µg/L respectivamente, a taxa de adsorção foi de quase 100%. Também foi encontrado que a relação entre o pH de carga zero dos carvões e o pH da água do rio durante as experiências desempenha um papel decisivo na adsorção dos elementos analisados. Além disso, a capacidade antibacteriana foi avaliada com sucesso contra as seguintes variedades de bactérias gram negativas de origem fecal: *Escherichia coli* (ATCC[®] 25922[™]), *Salmonella typhimurium* (ATCC[®] 14028[™]) e *Shigella flexneri* (ATCC[®] 12022[™]). Esta capacidade esta baseada na presença de agentes bacterianos na superfície dos carvões.

Palavras-Chave: carvão ativado, adsorção de As e Pb, remoção de bactérias fecais.

Introducción

La contaminación del agua en el Perú se ha convertido en un grave problema que alcanza distintos territorios y genera diferentes dificultades. Una de estas dificultades está relacionada con el deterioro de la calidad del agua del Río Tumbes por el vertimiento de metales pesados y otros elementos, producto de la minería artesanal, y por la carga orgánica y microbiana, producto de la actividad urbana en la parte alta de la cuenca.

El Río Tumbes es un río binacional que nace en Ecuador en cuya parte alta, cerca de las poblaciones de Portobello y Zaruma, se desarrolla ilegalmente minería aurífera artesanal. A su vez, las poblaciones ubicadas en la parte alta de la cuenca vierten sus aguas residuales, tratadas y sin tratar, al cauce del Río Tumbes cargándolo de materia orgánica y bacterias fecales (1).

Durante el año 2014, el Proyecto de Modernización del Recurso Hídrico, manejado por la Autoridad Nacional del Agua (2), estableció que 52% de los parámetros analizados en el Río Tumbes excedieron los estándares de calidad ambiental de agua (3). Dentro de estos parámetros se encontraron niveles altos de los coliformes fecales y cantidades totales de elementos como: P, Al, Sb, As, Cd, Fe, Mn y Pb. Esto afecta a las poblaciones rurales que toman el agua del río de manera directa o con un tratamiento muy precario. A pesar de este problema sanitario, no se han establecido medidas concretas que puedan servir para mitigar los efectos de la contaminación del Río Tumbes.

Los metales pesados y los metaloides son uno de los principales grupos inorgánicos contaminantes del agua y son altamente peligrosos para el ser humano. Este peligro se debe a que pequeñas concentraciones metálicas tienen la capacidad de bioacumularse en el organismo y son causa de varios problemas de salud que pueden derivar incluso en cáncer (4), como ocurre con el As, Cd y Pb, entre los más peligrosos. Al respecto, los estándares de calidad ambiental (5) definen para la categoría A: poblacional y recreacional; subcategoría A1: aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección, que las concentraciones máximas permitidas de As, Cd y Pb son 10, 3 y 10 µg/L, respectivamente.

El agua potable en el Perú ha sido definida en el Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano establecido en la norma vigente (Decreto Legislativo Supremo N° 031-2010-SA) (6), que establece como límites permisibles un máximo de 500 bacterias heterotróficas por mL y ausencia absoluta de coliformes totales y fecales. De los muchos microorganismos infecciosos que se pueden encontrar en el agua destacan bacterias como *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium* y *Shigella flexneri*. Estos microorganismos pueden provocar síntomas como náuseas, vómitos, diarrea y calambres estomacales. En personas adultas, con un buen estado de salud, pueden ocasionar enfermedades leves y de poca duración, mientras que en bebés, niños, ancianos y personas con el sistema inmunológico deprimido pueden revestir mayor gravedad.

Actualmente existe una serie de filtros comerciales en el mercado que contienen distintos materiales adsorbentes, algunos de ellos con propiedad antibacteriana, los cuales han sido diseñados para el tratamiento final del agua para consumo humano. Estos filtros son usualmente colocados a la salida del grifo de agua potable para dar un tratamiento final al agua de consumo y, aparentemente, aseguran la reducción de compuestos orgánicos e inorgánicos que podría contener el agua, así como la eliminación del 99,9 % de los microorganismos presentes. Por lo anterior, estos filtros han sido considerados como una opción viable para ser usados en las áreas rurales de Tumbes y conseguir agua apta para el consumo humano.

Así, la presente investigación tiene por objetivo caracterizar los materiales que componen los filtros comerciales (A, B, C y D) que reportan usar carbón activado como material adsorbente y evaluar su potencial uso en el tratamiento del agua del Río Tumbes. Son muy escasas las investigaciones realizadas con soluciones multicomponentes como agua real contaminada, evaluando la presencia de otros cationes y aniones en ella. Además, se evaluó la relación entre las propiedades de los carbones, su capacidad de adsorción de metales y su actividad antibacteriana.

Materiales y métodos

Fueron extraídos de sus respectivos cartuchos cuatro materiales procedentes de filtros comerciales (A, B, C y D), utilizados en el tratamiento final del agua para consumo humano y comercializados en los principales centros comerciales del país. Después fueron molidos y finalmente tamizados a un tamaño de partícula menor de 0,25 mm. A pesar de que sus propiedades puedan variar, debido a que el tamaño de partícula influye en la adsorción, es necesario homogenizar los tamaños de grano de las muestras en estudio para luego poder compararlas.

Estos materiales se caracterizaron desde el punto de vista morfológico, estructural, textural y químico. Las propiedades morfológicas fueron determinadas mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando un microscopio electrónico con emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés) marca Zeiss modelo Ultra Plus (Carl Zeiss AG, Alemania). Este microscopio electrónico tuvo acoplado un espectrómetro de energía dispersa (EDS) INCA® x-act (Oxford Instruments, Reino Unido) que permitió la determinación de algunos de los componentes superficiales de los materiales estudiados. Para obtener las imágenes con el FESEM las muestras fueron recubiertas con platino, mientras que para la obtención de los espectros EDS se utilizó un recubrimiento de carbono con las muestras en su tamaño original.

El estudio estructural de los materiales se realizó empleando un difractor de rayos X marca Siemens (Siemens AG, Alemania) modelo D5000 operado con radiación CuK α .

Para el análisis textural se utilizó la técnica de adsorción-desorción con N $_2$ a 77 K en un analizador de área superficial Gemini VII 2390 (Micromeritics, USA). El área superficial específica (S_{BET}) fue determinada con el método desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller (BET) de acuerdo a lo recomendado por la IUPAC (7). El valor del volumen total o neto (V_{net}) se calculó a partir del valor del volumen (de gas) en la isoterma de adsorción de N $_2$ para la presión relativa más cercana al valor 0,999. Los valores del volumen de microporos (V_{micro}) y área superficial mesoporosa (S_{meso}) se calcularon mediante el método de *t*-plot usando la ecuación de la norma ASTM standard D-6556-01 (8). La distribución de tamaños de mesoporos se realizó utilizando el modelo de Horvath-Kawazoe, suponiendo una geometría de poros de ranura (*slit pore geometry*) (9).

El punto de carga cero (pH_{pzc}) fue determinado mediante el método de *pH drift*, para lo cual se prepararon soluciones 0,01 M de KNO $_3$ burbujeadas con N $_2$ durante 40 min. Se pusieron 50 mL de estas soluciones en diferentes frascos y se modificó el pH para alcanzar valores entre 3 y 10 (8 puntos en total). Estos valores de pH fueron alcanzados mediante la adición de soluciones de 0,1 y 0,01 M de NaOH y H $_2$ SO $_4$, respectivamente.

Se colocó en cada frasco 0,1 g de las muestras de carbón activado y se mantuvo en agitación por 48 h hasta alcanzar el equilibrio. Luego, las muestras fueron filtradas y el pH final fue medido. El pH_{PZC} fue calculado de la intersección entre la curva $pH_{inicial}$ vs pH_{final} y la curva resultante del supuesto que $pH_{inicial}$ es igual a pH_{final} (10).

Para las medidas de cinética de adsorción, la recolección de la muestra de agua se realizó en el Río Tumbes en la zona de Cabo Inga (Frontera Peru-Ecuador), durante la época de estiaje (mes de Diciembre), considerando que en esta época se tiene la concentración máxima de contaminantes en el agua, a diferencia de la época lluviosa donde esta concentración se diluye. Inmediatamente después del muestreo del agua, esta fue acidificada con ácido nítrico hasta llegar a un $pH < 3$, con la finalidad de evitar la precipitación de los metales pesados y otros elementos. Antes de los experimentos, el pH del agua se reguló a valores entre 6 y 6,5 para acercarse al valor de pH real del río de 7.

Para las pruebas cinéticas se utilizó un volumen de agua de 200 mL en erlemeyers de 250 mL y se les adicionó una concentración de carbón activado de 1 g/L; la mezcla se mantuvo en agitación constante en un agitador magnético. Se tomaron 9 alícuotas de 10 mL por vez, a diferentes periodos de tiempo entre el inicio y los 300 min de duración de los experimentos. Estas alícuotas se filtraron a través de papel filtro Whatman® 1. Los porcentajes de adsorción (%Ads) fueron calculados para los distintos tiempos de muestreo en base a la ecuación [1] (9):

$$\%Ads = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad [1]$$

donde C_i es la concentración inicial del elemento contaminante ($\mu\text{g/L}$) y C_t es la concentración del elemento contaminante ($\mu\text{g/L}$) en el tiempo t (min).

Se midieron específicamente los contenidos de As y Pb durante las pruebas cinéticas, sin embargo, se hizo un análisis elemental completo al inicio y al final, luego de los 300 min de adsorción. Todos los análisis elementales en el agua se realizaron en un equipo ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*) marca Thermo Fisher Scientific (USA) modelo X Series 2 ICP-MS.

La determinación de las propiedades antibacterianas de los materiales se realizó utilizando las siguientes cepas bacterianas fecales estandar gram negativas: *Escherichia coli* (ATCC® 25922™), *Salmonella typhimurium* (ATCC® 14028™) y *Shigella flexneri* (ATCC® 12022™). Las cepas bacterianas se cultivaron en caldo Luria (Luria broth) a $36 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$ por 24 h. Luego se centrifugaron por 15 min a 3500 rpm, y el sedimento resultante se resuspendió en 3 mL de solución salina fisiológica (0,9% NaCl); este procedimiento se realizó dos veces. A partir de las células lavadas en suspensión, se prepararon diluciones de 10 mL para obtener concentraciones de aproximadamente 10^5 UFC/mL para las tres cepas, de acuerdo al método del tubo de McFarland (con un 10% de variación), a las cuales se le agregaron 10 mg del material a evaluar. Las suspensiones se agitaron a temperatura ambiente por 2 h. Los conteos de los microorganismos viables de las cepas se realizaron cada 30 min hasta un tiempo de 120 min. Para ello se tomó 0,1 mL de la solución tratada y se diluyó para asegurar que el crecimiento de las colonias permitiera el conteo fácil y correcto. La solución diluida se sembró en 15 mL de agar Mueller-Hinton, y se incubó a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Cada evaluación se realizó por triplicado y los valores obtenidos se promediaron (11-13). Lo que se reportó en resultados corresponde a la eliminación de microorganismos a través del tiempo expresada en porcentaje (%) respecto de la concentración inicial de microorganismos.

Resultados y discusión

Caracterización de los carbones activados comerciales

En la Figura 1 se muestran las imágenes FESEM de los carbones activados comerciales estudiados. Para el caso del carbón activado A se identificaron dos tipos de estructuras: una de morfología irregular (que en la micrografía de menos magnificación se muestra algo triangular) correspondiente al carbón activado, y la otra de forma perfectamente esférica del orden de 500 μm de diámetro. En el caso de las partículas de carbón activado, estas mostraron una estructura altamente porosa con poros irregulares que estaban en el orden de 0,5 a 3,0 μm , mientras que las esferas no presentaron porosidad, pero en su superficie se encontraron partículas de 0,5 a 1,0 μm distribuidas homogeneamente.

La muestra B resultó altamente porosa, característica del carbón activado. Se observaron superficies con relieves escarpados sobre las cuales se reconocieron poros con un tamaño promedio de $\sim 1 \mu\text{m}$ con formas irregulares. Además, se reconoció la presencia de pequeños trozos en la superficie del carbón los cuales, en base al análisis de EDX, se han identificado como trozos del mismo carbón y otros son impurezas que podrían provenir de la materia prima o de la interacción de los componentes de la materia prima durante el proceso de carbonización en la producción del material. Estas impurezas fueron compuestos a base de Al y Si.

La estructura del material C mostró una fibra de tejido que soportaba un material amorfo y poroso. Este material se conoce como tejido de carbón activado (*cloth activated carbon*) (14), constituido por fibras de un polímero (que por lo general es celulosa) cubiertas con carbón activado. Es posible apreciar cierta porosidad en los carbones activados, sin embargo, los poros no son tan prominentes como en los casos anteriores.

La muestra D presentó a baja magnificación la estructura rocosa típica del carbón activado. Este material se distinguió por mostrar una estructura porosa muy ordenada con formaciones tipo panal de abejas; la forma de los poros fue bastante regular y tipo ovoide.

Esta porosidad identificada en los carbones activados de los filtros comerciales analizados es importante desde el punto de vista de acceso de los agentes contaminantes (de naturaleza inorgánica y/o orgánica) del medio acuoso hacia el interior de los mismos y su contacto con los sitios activos de adsorción o agentes antimicrobianos que podrían contener estos materiales y a los que se debe su capacidad descontaminante.

La determinación elemental de algunas zonas superficiales de los materiales estudiados se realizó a través de EDS. La Figura 2 muestra los espectros obtenidos para las zonas indicadas en las imágenes respectivas. Así, se confirma que el material corresponde a una matriz de carbón que contiene Al como impureza (Figura 2a). La estructura esférica del material (Figura 2b) contiene elementos como K, Cl y Ag (Figura 2c); estos dos últimos con propiedades antibacterianas conocidas (15).

El material B está constituido básicamente por carbono (el cual fue extraído de la composición elemental, Figura 3), contiene elementos como Mg, Al, Fe, K y Si, los que podrían provenir básicamente de la composición de la materia prima precursora (que por lo general es carbón mineral) o del agente químico activador en el caso que haya sido activado químicamente.

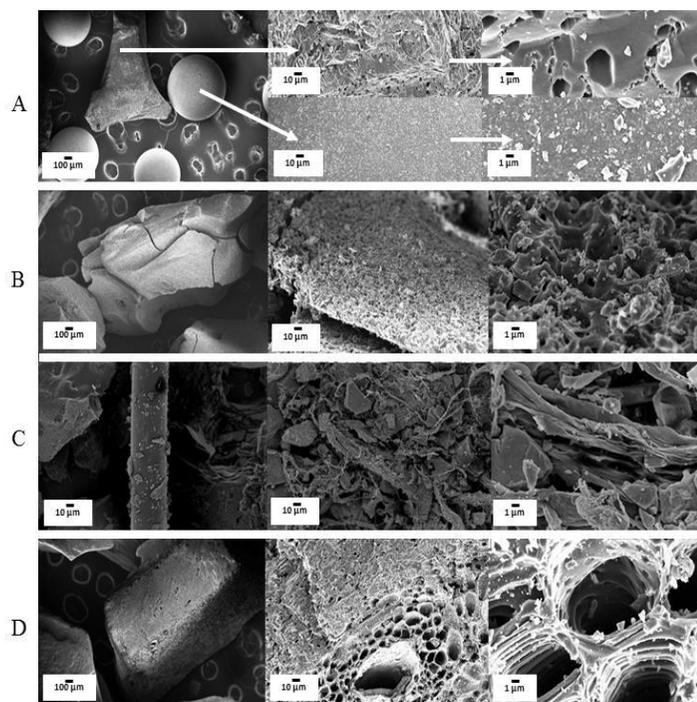


Figura 1. Micrografías de FESEM de las muestras de los materiales contenidos en los filtros comerciales A, B, C y D, tomadas a diferentes magnificaciones

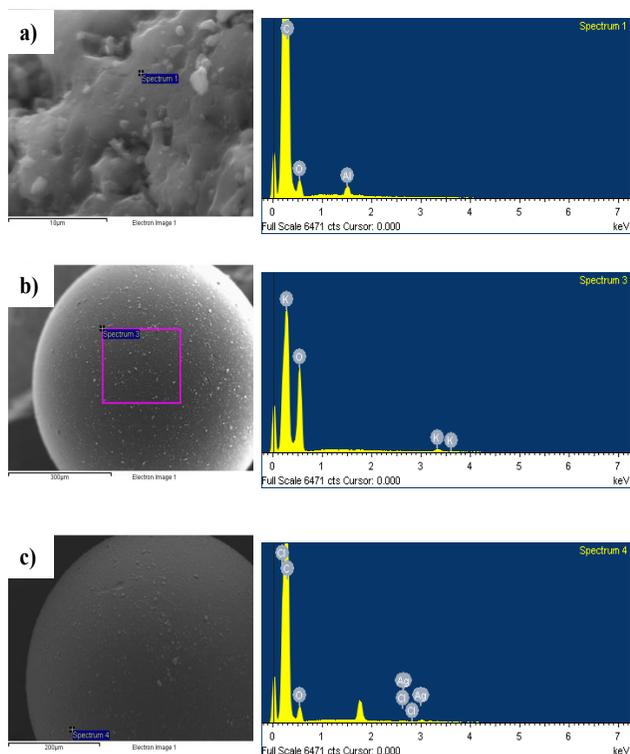


Figura 2. La micrografías a la izquierda muestran la region donde se realizó el análisis EDS de la muestra A, cuyos espectros se representan en las figuras de la derecha. La figura (a) muestra el análisis EDS de las partículas de carbón activado, mientras que las figuras (b) y (c) corresponde a distintas regiones de las partículas esféricas

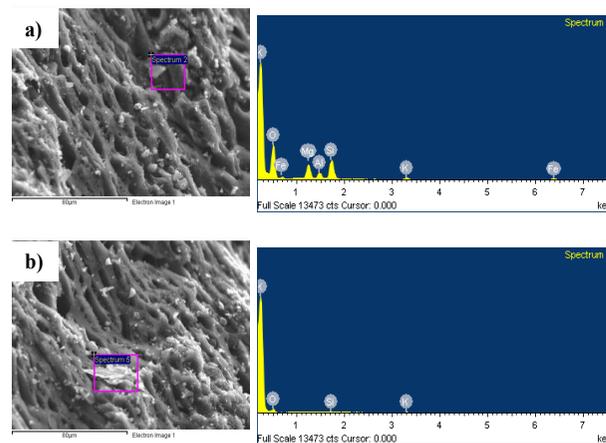


Figura 3. La micrografías a la izquierda muestran las dos regiones (a,b) donde se realizó el análisis EDS de la muestra B, cuyos espectros se representan en las figuras de la derecha

El material C (Figura 4a-c) muestra mayor cantidad de elementos entre los que se encuentran Cu, Si, P, S, Cl, Mg, Al y Ca, los cuales también podrían derivarse de la composición propia del agente precursor, así como de los posibles insumos químicos utilizados durante la producción del carbón.

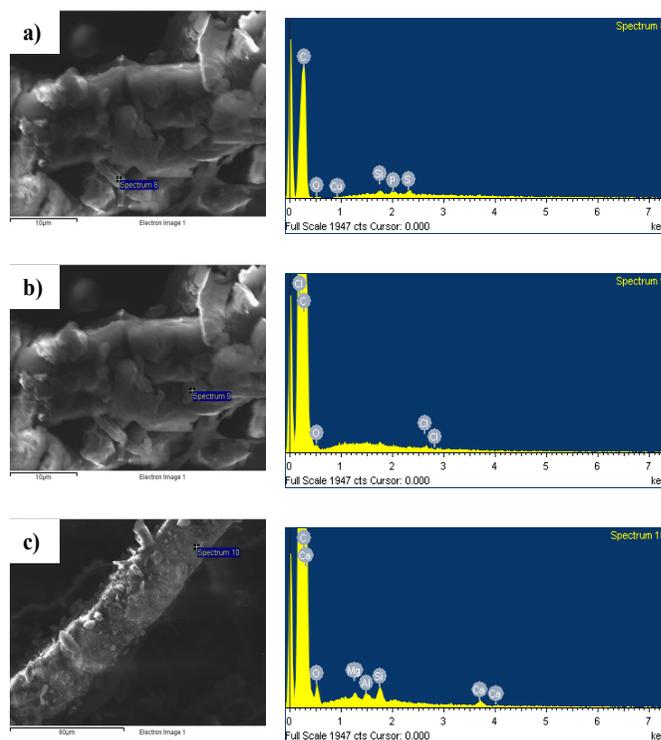


Figura 4. La micrografías a la izquierda muestran las tres regiones (a-c) donde se realizó el análisis EDS de la muestra C, cuyos espectros se representan en las figuras de la derecha

La composición de la muestra D se observa en la Figura 5a-c. En estas micrografías destaca la presencia de Ag que se presenta en forma de cúmulos cristalinos en la superficie de una matriz de carbón que corresponde al carbón activado. Adicionalmente se aprecia la presencia de S y Cl.

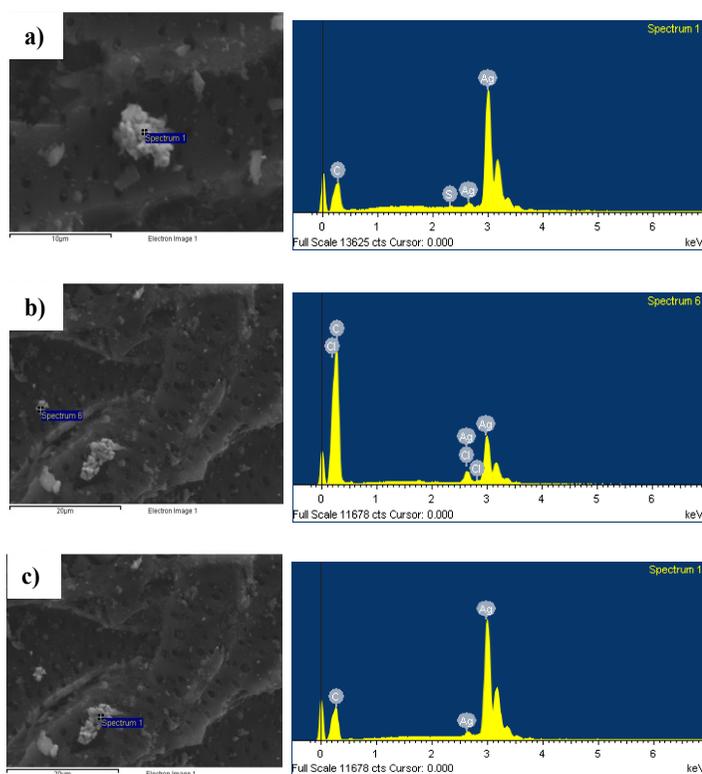


Figura 5. La micrografías a la izquierda muestran las tres regiones (a-c) donde se realizó el análisis EDS de la muestra B, cuyos espectros se representan en las figuras de la derecha

En la Tabla 1 se resumen los elementos, distintos de C y O, encontrados en los carbones activados analizados con EDS.

Tabla 1. Elementos (distintos de C y O) presentes en los materiales adsorbentes estudiados usando la técnica de EDS

Muestra de carbón	Elementos
A-Morfología irregular	Al
A-Morfología esférica	Ag, Cl, K
B	Al, Fe, K, Mg, Si
C	Al, Ca, Cl, Cu, Mg, P, S, Si
D	Ag, Cl, S

La Figura 6 muestra las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K (Fig. 6a) y la distribución de tamaño de poros en la región mesoporosa (Fig. 6b) para las muestras analizadas. Las isotermas de adsorción de nitrógeno de todos los carbones concuerdan con la forma de la isoterma tipo I(b) de acuerdo a la IUPAC (7) que corresponde a materiales con un amplio rango de poros que incluyen microporos cercanos a los 2 nm y mesoporos estrechos ($\leq 2,5$ nm). Sin embargo, las isotermas presentan histéresis tipo H4, lo que hace suponer la presencia de mesoporos en la estructura. Esta histéresis es más notoria en el caso de los carbones B, C y D, mientras que en la muestra A es menos perceptible.

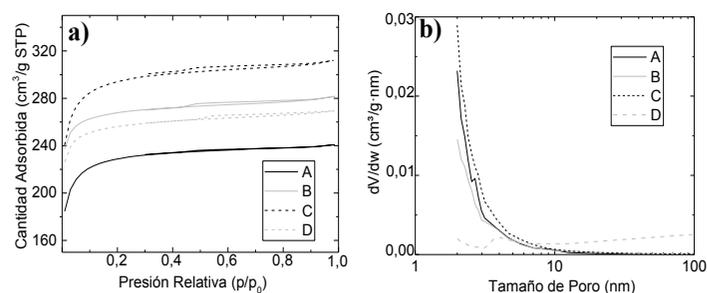


Figura 6. (a) Isotermas de adsorción de nitrógeno (77 K) y (b) distribución de poros en la región mesoporosa de las muestras analizadas

La Figura 6b muestra la distribución de mesoporos en los materiales estudiados. Las muestras A, B y C presentan una distribución de poros similar con una mayor cantidad de poros con tamaños entre 2 y 10 nm, mientras que en la muestra D la cantidad de poros está casi homogéneamente distribuida en todo el rango mesoporoso (2–50 nm). Incluso en la muestra D se muestra mayor cantidad de poros en la región macroporosa (mayor de 50 nm) comparado con el resto de muestras, coincidiendo con las micrografías de microscopía electrónica de la muestra en cuestión (Figura 1).

En la Tabla 2 se muestran los valores medidos de las propiedades texturales de los materiales estudiados. Todos los materiales mostraron valores de área superficial menores de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Los valores obtenidos de la razón entre el área mesopora respecto al área específica total ($\frac{S_{meso}}{S_{BET}}$) y la razón del volumen de microporos respecto al volumen total de poros ($\frac{V_{micro}}{V_{net}}$) de los materiales estudiados verifica lo mencionado respecto de la naturaleza principalmente microporosa de las muestras con presencia de mesoporos.

Tabla 2. Propiedades texturales y valores de pH del punto de carga cero (pH_{PZC}) de los carbones activados estudiados

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	S_{meso} (m^2/g)	$\frac{S_{meso}}{S_{BET}}$ (%)	V_{net} (cm^3/g) _{liq}	V_{micro} (cm^3/g) _{liq}	$\frac{V_{micro}}{V_{net}}$ (%)	pH_{PZC}
A	705	43	6,1	0,37	0,34	91,9	5,2
B	816	39	5,0	0,44	0,40	90,9	6,2
C	906	58	6,4	0,48	0,43	89,6	7,0
D	780	44	5,6	0,42	0,39	92,9	7,0

El punto de carga cero, además de indicar el valor de pH donde la carga del material es igual a cero a nivel de su superficie interna y externa, indica el carácter ácido o básico de los materiales relacionado con la naturaleza de los grupos funcionales (16). De acuerdo a los valores de la Tabla 2, para este parámetro los carbones C y D presentan un carácter neutro, mientras que el carbón B un carácter ligeramente ácido y el carbón A un carácter ácido.

Los difractogramas de rayos X de los materiales provenientes de los filtros comerciales se muestran en la Figura 7. Los picos anchos que se observan y que están aproximadamente en 23° y 42° corresponden a los planos (002) y (101) correspondientes al grafito (17).

Los picos anchos de difracción sugieren que la muestra tiene una estructura muy desordenada y amorfa. Se observa que la muestra A es amorfa y tiene el pico ancho correspondiente al carbón activado superpuesto a otro pico ancho que aparece en 18° , este puede ser correspondiente a las esferas que se observan por microscopía electrónica. Las muestras B y C son amorfas, mientras que la muestra D, además de los picos anchos correspondientes al carbón activado, presenta los picos característicos de la Ag metálica (identificado con *) (18).

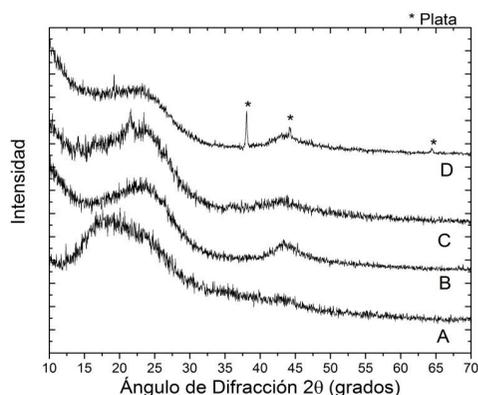


Figura 7. Difractogramas de rayos X de los materiales provenientes de los filtros comerciales A, B, C y D

A pesar de que la muestra A contiene Ag de acuerdo al análisis de EDS, al parecer las cantidades de este elemento son menores del límite de detección de la difracción de rayos X, que corresponde a contenidos mayores a 1% *p/p* de los compuestos cristalinos presentes en la muestra.

Adsorción de metales pesados por los materiales estudiados

El porcentaje de adsorción de As y de Pb obtenido con todos los materiales se muestra en la Figura 8. Específicamente para el caso del As (Figura 8a) se obtuvo una remoción cercana al 100% a los 10 min. Para el caso del Pb (Figura 8b) las muestras de carbones B, C y D también alcanzaron valores de remoción cercanos al 100% en menos de 10 min. Sin embargo, en el caso de la muestra A el porcentaje de remoción fue cercano a 80% en los primeros 5 min, luego disminuyó hasta los 50 min para finalmente aumentar progresivamente y llegar a un valor cercano a 100% a los 300 min.

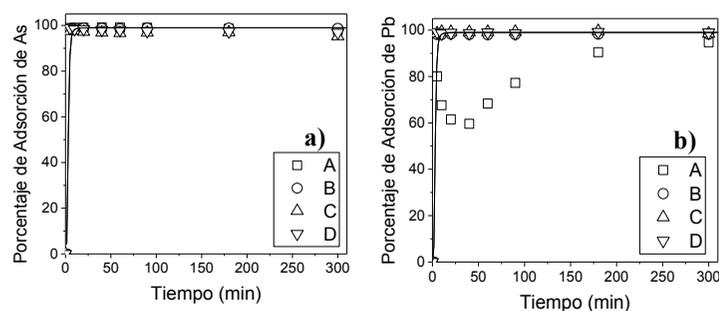


Figura 8. Porcentaje de adsorción de As (a) y Pb (b) contenido en el agua del Río Tumbes utilizando los materiales comerciales estudiados A, B, C y D

El pH es un factor relevante sobre los estados de oxidación en el que se encuentran presentes los metales, así como sobre las propiedades superficiales del adsorbente, de ahí que influya en el porcentaje de adsorción (19). En la Figura 9 se muestra el comportamiento del pH durante el experimento de adsorción, así como los valores de pH_{PZC} para cada muestra de carbón. Para el caso de los carbones activados B, C y D los valores de pH aumentaron ligeramente respecto del valor inicial 6, llegando en algunos casos hasta valores ~ 7 , mientras que para la muestra A el valor de pH se redujo respecto del pH inicial hasta valores ~ 4 .

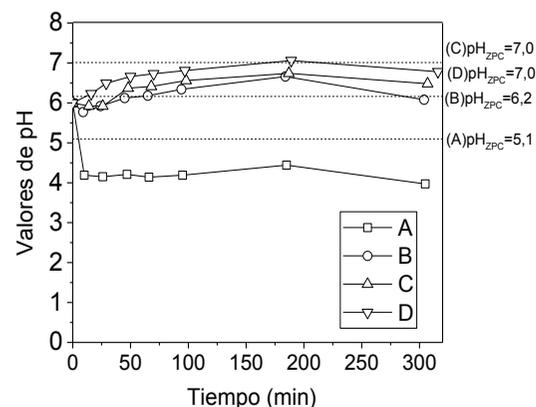


Figura 9. Comportamiento del pH durante los experimentos y los respectivos pH_{PZC} de los materiales estudiados A, B, C y D

Cuando el pH de la solución se encuentra por debajo del pH_{PZC} del carbón activado, la carga neta es predominantemente positiva, favoreciendo la adsorción de aniones, pero cuando el pH es superior al valor del pH_{PZC} , la carga neta del carbón es negativa favoreciendo la adsorción de cationes (19). Sin embargo, cuando el pH de la solución está cerca del valor del pH_{PZC} , el carbón presenta carga neutra, pudiendo adsorber tanto aniones como cationes. Este hecho permitiría explicar la situación particular del comportamiento del porcentaje de adsorción de Pb por parte de la muestra de carbón A. De acuerdo a las condiciones de las soluciones utilizadas en las pruebas de adsorción de Pb, se encuentra como catión Pb^{2+} (20) y el carbón tendría una carga neta positiva. Por esto, debido a la repulsión electrostática entre la superficie del carbón y el catión Pb^{2+} , se dificulta la adsorción del mismo.

Como se muestra para los carbones B, C y D el cambio del pH osciló a un nivel cercano de sus respectivos pH_{PZC} , por lo que fueron capaces de adsorber el catión Pb^{2+} y el anión arsénico (AsO_4^{3-}), el cual en las condiciones del experimento se encontraría como oxianiones negativos (21).

Otro de los factores a tener en cuenta en los procesos de adsorción es la caracterización textural de los materiales adsorbentes. En este caso todos los materiales son micro-mesoporosos, característica que permite facilitar el acceso del agua de río con los contaminantes hacia los sitios activos de los materiales para su adsorción; una menor área superficial denota una menor presencia de sitios activos para la adsorción de contaminantes. En este sentido, el carbón A presenta la menor área superficial específica, área mesoporosa y volumen de poros, respecto a los demás carbones. Esto reduce la posibilidad de acceso del agua hacia los sitios activos, así como también disminuye la presencia de sitios activos de adsorción sobre su superficie. Este factor, junto a la relación del pH de la solución (agua del río) durante los experimentos y el pH_{PZC} de la muestra, explicarían la menor adsorción de As por parte de la muestra.

En la Tabla 3 se muestran los resultados de la caracterización inicial del agua contaminada del Río Tumbes y de las diferentes muestras de agua luego de los 300 min de duración de los experimentos de adsorción acorde al material utilizado. Se observa que las concentraciones de As y Pb son reducidas en todos los casos hasta valores cercanos o por debajo del estándar de calidad de agua (Categoría A y Subcategoría A1, 10 µg para los dos elementos) (5).

La cantidad de Al en la muestra inicial de agua del Río Tumbes fue de 1750 µg/L, un nivel más alto del estipulado en la normatividad (900 µg/L), sin embargo, todos los materiales en las condiciones experimentales redujeron el nivel de Al hasta niveles menores al estipulado en la norma.

Para el caso del Fe, el valor inicial estuvo por encima del estándar de calidad de agua, sin embargo, la mayoría de materiales, a excepción del A, redujeron su concentración hasta valores por debajo de este estándar.

A pesar de que el carbón A redujo los niveles de Al y Fe, siendo cationes a las condiciones del experimento, la remoción de estos metales resultó ser de solo 26,3 y 17,4 %, respectivamente. Esto corrobora lo antes mencionado respecto a que la carga superficial neta del carbón A es positiva y la adsorción de cationes se ve limitada por las fuerzas de repulsión.

Tabla 3. Contenido de metales pesados y de otras especies metálicas presentes en el agua del Río Tumbes después de un tiempo de contacto de 300 min con los materiales adsorbentes estudiados

Elemento	Concentración en el agua inicial (µg/L)	Concentration final (µg/L)				ECA(*) (µg/L)
		A	B	C	D	
Al	1750	460	27	48,8	49,3	900
As	56,7	1,2	0,7	2,7	1,8	10
B	93	95,1	95,6	93,7	95,1	700
Ba	72	44,1	54,7	66,1	68,8	700
Be	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	12
Cd	2,2	0,83	1,2	1,0	1,4	3
Cr	2,9	0,84	<0,4	<0,4	<0,4	50
Cu	207	49	10	5,6	6,7	2000
Fe	2920	508	14,6	59,4	28,3	300
Hg	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	1
Mn	229	201	198	191	216	400
Ni	4	3,2	2,1	2,2	2,9	70
Pb	224	11,7	3,9	3,3	2,3	10
Se	1,7	0,45	0,68	1,1	0,97	40
Sn	0,54	<0,2	<0,1	<0,2	<0,2	<0,2
U	0,25	0,034	<0,02	<0,02	<0,02	20
V	4,8	<0,3	<0,3	0,57	0,45	--
Zn	272	323	201	169	265	3000

(*) Estándar de Calidad de Agua (Categoría A-Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, Subcategoría A1-Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección) (6)

Capacidad antibacteriana de los materiales

Los resultados de las pruebas antibacterianas de los materiales evaluados se muestran en la Figura 10. Aquí se puede apreciar la reducción en la carga microbiana luego de diferentes tiempos de siembra 0, 30, 60, 90 y 120 min. Es evidente que, en general, la carga microbiana se redujo a medida que el tiempo de contacto entre los materiales (basicamente carbones activados) y la solución de microorganismos aumentaba.

En la Figura 10a se muestra el comportamiento de las cuatro muestras estudiadas en contacto con *Escherichia coli*. Es evidente que la muestra C tiene la mayor efectividad para la eliminación de esta cepa, llegando hasta valores de eliminación cercanos a 70% después de 120 min. Luego le siguen la muestra D, B y finalmente A en orden decreciente de efectividad. Así, para el caso de la muestra A se alcanzaron valores de eliminación de *Escherichia coli* que no superaron el 30%. En ninguno de los casos se llega a una condición de equilibrio, sin embargo, el carbón A se aproximó a ese comportamiento después de 120 min.

Los niveles de eliminación de la cepa *Salmonella typhimurium* se presentan en la Figura 10b. Se observa que los materiales C y A mostraron comportamientos similares y con niveles de remoción superiores a 70% después de 120 min. El carbón D mostró valores de eliminación cercanos al 50%, mientras que el material B solo presentó niveles que apenas superaron el 30% de eliminación después de 120 min.

Finalmente, la Figura 10c muestra los niveles de eliminación de la cepa *Shigella flexneri* para los materiales analizados. Se observa que la muestra D alcanza aproximadamente un 70% de eliminación a los 120 min y además se observa que el incremento de la remoción se desarrolla en forma casi lineal. Este comportamiento lineal también se presentó para el material B, pero su máxima remoción no superó el 40% a los 120 min. La muestra C presentó un máximo de remoción a los 30 min con un valor ligeramente mayor a 40%.

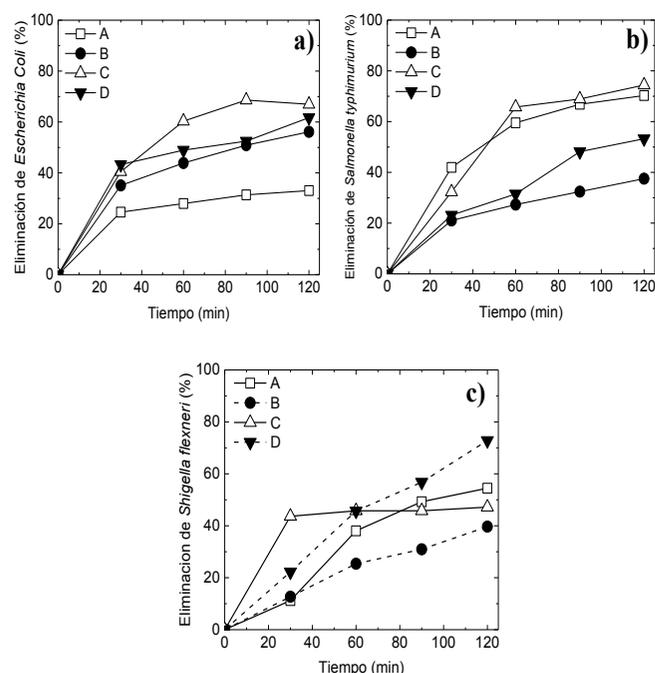


Figura 10. Remoción de bacterias fecales estándar gram negativas: (a) *Escherichia coli*, (b) *Salmonella typhimurium*, (c) *Shigella flexneri* en porcentaje (%) para las cuatro muestras de filtros comerciales (A, B, C y D)

En general, las muestras de carbón activado C y D mostraron mejor capacidad antibacteriana frente a las cepas de enterobacterias estudiadas. Para la muestra C la capacidad antibacteriana se basaría en la presencia de Cl, Cu y Si que conforman parte de su composición superficial; el Cl y el Cu son elementos con capacidad antibacteriana demostrada (22, 23). La capacidad antibacteriana del Cl reside en sus propiedades antioxidantes moderadas y la reacción del mismo con componentes de las células microbianas, como lípidos y proteínas (22), mientras que los mecanismos que le confieren actividad antibacteriana al Cu no han sido claramente delucidados. En relación con el Si, también se han demostrado sus propiedades antibacterianas, basadas en la inducción de estrés oxidativo debido a que el Si es una especie reactiva de oxígeno (24). En este compuesto también se basaría la capacidad antibacteriana de la muestra de carbon B.

En el caso de la muestra D, la capacidad antibacteriana se basaría en la presencia de partículas de Ag soportadas en la superficie del carbón activado, tal como se observa en los espectros EDS. La muestra A también tendría Ag en su composición, pero en cantidades menores a la muestra D. Por esta razón, sólo se detectan trazas en los análisis de EDS, en los análisis de rayos X no es posible la detección. La capacidad antibacteriana de la Ag ha sido demostrada anteriormente (25). El mecanismo en el cual se sustenta esta actividad de la Ag se basa en el efecto desnaturador de los iones de Ag sobre las moléculas de ADN y la inactivación del grupo tiol de las proteínas (26). La mayor capacidad antibacteriana de la muestra de carbón C sobre el carbón D que contiene Ag en algunos casos, se basaría en el posible efecto combinado por la presencia de Cl, Cu y Si.

Conclusiones

Se caracterizaron cuatro muestras de carbones activados (A, B, C y D) extraídos de filtros comerciales utilizados para el tratamiento del agua y se evaluó su porcentaje de adsorción de metales pesados presentes en el agua del Río Tumbes – Perú y su capacidad de eliminación de microorganismos. Todas las muestras mostraron gran área superficial (entre 705 y 906 m²/g) y contaban con estructura micro y mesoporosa desarrollada, además, fueron amorfas. Solo la muestra D presentó picos asignados a Ag metálica. Se determinaron diferentes morfologías en los carbones, además de la presencia de poros en las muestras A, B y D. En la muestra A se identificó la presencia de un material de geometría esférica (con un diámetro ~500 µm) conteniendo Cl, Ag y K. La muestra C mostró ser un tejido de carbón activado, con fibras que soportan partículas de carbón.

De la evaluación de los experimentos de adsorción de los materiales analizados se determinó que para el caso del As y del Pb, cuyas concentraciones iniciales en el agua contaminada fueron 56,7 y 224,0 µg/L, respectivamente, el porcentaje de adsorción fue cercano al 100%. Las propiedades texturales y la relación entre el pH_{PZC} de los carbones y el pH del agua del río durante los experimentos tuvieron influencia en el proceso de adsorción.

Por otro lado, la capacidad antibacteriana fue evaluada satisfactoriamente frente a las siguientes cepas fecales de bacterias gram negativas: *Escherichia coli* (ATCC® 25922™), *Salmonella typhimurium* (ATCC® 14028™) y *Shigella flexneri* (ATCC® 12022™). Esta capacidad se basa en la presencia superficial en los carbones de Ag, Cu, Cl y/o Si. Los materiales estudiados son de potencial uso en el tratamiento del agua del Río Tumbes, en orden descendente de efectividad los materiales C, B, D y A.

Agradecimientos

La Universidad Nacional de Tumbes contribuyó con un importante apoyo económico (Proyecto Canon – Resolución N° 0722-2014/UNT-R) para la ejecución de la presente investigación. El agradecimiento también a la Academia de Finlandia por el financiamiento a través del proyecto AdMatU (DNo: 269631). Uno de nosotros (M.M.G.L.) agradece a la Universidad Nacional de Ingeniería por la financiación recibida como docente investigador.

Referencias

- Bermejo, L.; Cruz, G. Metales pesados en los suelos cultivados con arroz en la margen izquierda del Río Tumbes. *Revista Manglar*. **2006**, 4 (1), 15-23.
- Autoridad Nacional del agua. <http://www.ana.gob.pe:8093/informacion-relevante/calidad-del-agua.aspx>. (Consultado 22 de diciembre del 2015).
- Ministerio del Ambiente. <http://www.sinia.minam.gob.pe/download/file/fid/37571>. (Consultado 22 de diciembre del 2015).
- Yoshida, T.; Yamauchi, H.; Sun, G.F. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose–response relationships in review. *Toxicol. Appl. Pharm.* **2004**, 198 (3), 243–252. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.taap.2003.10.022>.
- Ministerio del Ambiente. <http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2015/12/Decreto-Supremo-N%C2%B0-015-2015-MINAM.pdf>. (Consultado 18 de agosto del 2016).
- Pulido, M.D.P.A.; de Navia, S.L.Á.; Torres, S.M.E.; Prieto, A.C.G. Indicadores microbiológicos de contaminación de las fuentes de agua. *Nova*. **2005**, 3 (4), 69-79. DOI: <https://doi.org/10.22490/24629448.338>.
- Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chem.* **2015**, 87 (9-10), 1051-1069. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- ASTM- D-6556-10 Standard Test Method for Carbon Black-Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1520/D6556-16>.
- Cruz, G.J.F.; Matějová, L.; Pirlä, M.; Ainassaari, K.; Canepa, C.A.; Solis, J.; Keiski, R.L. A comparative study on activated carbons derived from a broad range of agro-industrial wastes in removal of large-molecular-size organic pollutants in aqueous phase. *Water, Air, Soil Pollut.* **2015**, 226 (7), 1-15. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2474-7>.
- Khenniche, L.; Aissani, F. Characterization and utilization of activated carbons prepared from coffee residue for adsorptive removal of salicylic acid and phenol: Kinetic and isotherm study. *Desalin. Water Treat.* **2009**, 11 (1-3), 192-203. DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.801>.
- Srinivasan, N.R.; Shankar, P.A.; Bandyopadhyaya, R. Plasma treated activated carbón impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection. *Carbon*. **2013**, 57, 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.01.008>.

12. Ortiz-Ibarra, H.; Casillas, N.; Soto, V.; Barcena-Soto, M.; Torres-Vitela, R.; de la Cruz, W.; Gómez-Salazar, S. Surface characterization of electrodeposited silver on activated carbon for bactericidal purposes. *J. Colloid. Interface Sci.* **2007**, *314* (2), 562-571. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.062>.
13. Zhang, S.; Fu, R.; Wu, D.; Xu, W.; Ye, Q.; Chen, Z. Preparation y characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels. *Carbon.* **2004**, *42*, 3209-3216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.004>.
14. Hoda, N.; Bayram, E.; Ayranci, E. Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. *J. Hazar. Mater.* **2006**, *137* (1), 344-351. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.009>.
15. Marambio-Jones, C.; Hoek, E.M. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12* (5), 1531-1551. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9900-y>.
16. Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon.* **2002**, *40* (2), 145-149. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(01)00165-8).
17. Acharya, J.; Sahu, J. N.; Mohanty, C. R.; Meikap, B. C. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* **2009**, *149* (1-3), 249-262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.029>.
18. Philip, D. Biosynthesis of Au, Ag and Au-Ag nanoparticles using edible mushroom extract. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **2009**, *73* (2), 374-381. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.02.037>.
19. Mohammadi, S.Z.; Karimi, M.A.; Afzali, D.; Mansouri, F. Removal of Pb (II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation. *Desalination.* **2010**, *262* (1-3), 86-93. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.048>.
20. Takeno, N. Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Geological survey of Japan open file report No. 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Research Center for Deep Geological Environments: Japan, 2005; p. 102.
21. Pattanayak, J.; Mondal, K.; Mathew, S.; Lalvani, S.B. A parametric evaluation of the removal of As (V) and As (III) by carbon-based adsorbents. *Carbon.* **2000**, *38* (4), 589-596. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0008-6223\(99\)00144-x](https://doi.org/10.1016/s0008-6223(99)00144-x).
22. Kim, J.; Pitts, B.; Stewart, P.S.; Camper, A.; Yoon, J. Comparison of the antimicrobial effects of chlorine, silver ion, and tobramycin on biofilm. *Antimicrob. Agents Chemother.* **2008**, *52* (4), 1446-1453. DOI: <https://doi.org/10.1128/aac.00054-07>.
23. Ruparelia, J.P.; Chatterjee, A.K.; Duttgupta, S.P.; Mukherji, S. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta biomater.* **2008**, *4* (3), 707-716. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.11.006>.
24. Zhang, W.; Li, Y.; Niu, J.; Chen, Y. Photogeneration of reactive oxygen species on uncoated silver, gold, nickel, and silicon nanoparticles and their antibacterial effects. *Langmuir.* **2013**, *29* (15), 4647-4651. DOI: <https://doi.org/10.1021/la400500t>.
25. Shahverdi, A.R.; Fakhimi A.; Shahverdi, H.R.; Minaian, S. Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Nanomed. Nanotech. Biol. Med.* **2007**, *3* (2), 168-171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nano.2007.02.001>.
26. Feng, Q.L.; Wu, J.; Chen, G.Q.; Cui, F.Z.; Kim, T.N.; Kim, J.O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *J. Biomed Mater.* **2000**, *52* (4), 662-668. DOI: [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(20001215\)52:4<662::aid-jbm10>3.0.co;2-3](https://doi.org/10.1002/1097-4636(20001215)52:4<662::aid-jbm10>3.0.co;2-3).

Article citation:

Silupú, C. R.; Solís, R. L.; Cruz, G. J. F.; Gómez, M. M.; Solís, J. L.; Keiski, R. L. Caracterización de filtros comerciales para agua a base de carbón activado para el tratamiento de agua del río Tumbes - Perú. *Rev. Colomb. Quim.* **2017**, *46* (3), 37-45. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v46n3.62146>.