

# Remoción de cromo hexavalente empleando carbón activado como adsorbente

## Removal of hexavalent chromium using activated carbon as adsorbent

Jorge Pellegrini<sup>1</sup>, Jorge de Celis <sup>1</sup>, Juan Apesteguy<sup>2</sup>.

1. Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Química, (LIDIQ). Dto. Ingeniería Química, Facultad Regional Avellaneda. UTN. Ramón Franco 5050 (1874). Villa Domínico, Avellaneda. Buenos Aires. Argentina.

2. DIQuiMMA - Dto. Química - FIUBA. Av. Paseo Colon 850 (CP: 1063). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina.

jorgepellegrini@yahoo.com.ar

### Resumen

En el presente trabajo se estudió la factibilidad de remoción de Cr(VI) empleando como material adsorbente un carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de nuez de nogal por activación química y en atmósfera autogenerada. El estudio de las características morfológicas y la química superficial de las muestras preparadas evidenciaron el desarrollo de una elevada porosidad y la presencia de grupos funcionales de distinto tipo. Esto permitiría explicar su capacidad de adsorción. Se realizaron ensayos cinéticos de adsorción de Cr(VI), a distintas temperaturas, con el fin de ensayar los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Además, los resultados obtenidos permitieron observar y ponderar las resistencias involucradas durante el proceso de adsorción. La ecuación cinética de pseudo segundo orden modeló en forma más adecuada el proceso de adsorción a las distintas temperaturas empleadas. El efecto de la temperatura fue más notorio en la última etapa de adsorción, proceso que ocurre en los poros más pequeños. Los resultados indican que el carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de nuez de nogal presenta una remoción efectiva de cromo hexavalente.

Palabras clave: carbón activado, cascara de nuez, activación química, cromo.

### Abstract

In the present work, the feasibility of Cr(VI) removal using an activated carbon as an adsorbent material synthesized from walnut shell by chemical activation and in a self-generated atmosphere is studied. The morphological characteristics studies and surface chemistry of the prepared samples showed the development of a high porosity and the presence of functional groups of different types. This would explain the activated carbon adsorption capacity. Kinetic experiments of Cr(VI) adsorption were carried out at different temperatures in order to test the pseudo first order and pseudo second order models. In addition, the results obtained allowed observing and weighing up the resistances involved during the adsorption process. The kinetic equation of pseudo second order modeled in a more appropriate way the adsorption process at the different temperatures used. The effect of temperature was more noticeable in the last stage of adsorption, a process that occurs in the smallest pores. The results indicate that the activated carbon synthesized from walnut shell presents an effective hexavalent chromium removal.

Keywords: activated carbon, walnut shells, chemical activation, chromium.

### 1. Introducción

El cromo es un metal inodoro e insípido que se encuentra naturalmente en rocas, en el suelo y en los animales. Presenta diferentes estados de oxidación, siendo el cromo trivalente y el hexavalente los predominantes en el medio ambiente (Kotás y Stasicka, 2000). El Cr(III) es un nutriente esencial

para el organismo humano ya que interviene en el mantenimiento de los lípidos, la insulina y participa en el metabolismo de la glucosa (Martone *et al.*, 2013). La falta del mismo puede conllevar a la diabetes. Además, se encuentra presente en vegetales, frutas y carnes. El cromo con estado de oxidación +6 presenta una mayor toxicidad comparado con su forma trivalente, ya que puede ser

adsorbido en mayor proporción por las células y los sistemas biológicos. La elevada toxicidad del cromo radica en su capacidad de oxidarse y formar radicales libres, por el cual tiene un efecto cancerígeno (ATSDR, 2012). Por esta razón, la agencia internacional de investigación sobre el cáncer (International Agency for Research on Cancer - IARC) lo clasificó en el grupo 1 para el ser humano. Además, su inhalación prolongada produce problemas respiratorios como asma, bronquitis y neumonía. El contacto dérmico produce alergias y dermatitis (Dayan y Paine, 2001).

La formación de Cr(VI) ocurre naturalmente por erosión de depósitos naturales. La contaminación antropológica es ocasionada predominantemente en los procesos de las industrias textiles y del acero. Al presentar una resistencia elevada a agentes corrosivos es útil en revestimientos en el curtido del cuero.

El cromo total se refiere a todas las formas de cromo presente en la naturaleza. La US EPA (United States Environmental Protection Agency) define un estándar, para el contenido de cromo total en agua de consumo, en un valor de 0,1 ppm. Para definir los límites permisibles, esta agencia considera que todo el cromo se encuentra como cromo hexavalente para situarse en la situación más desfavorable para la salud humana.

Existen diversos métodos para la disminución de la concentración de cromo en aguas residuales como precipitación química, precipitación electroquímica, intercambio iónico, extracción con solventes, osmosis inversa y adsorción, entre otros. Entre las mencionadas la remoción de cromo mediante el empleo de un adsorbente ha mostrado ser efectivo para realizar esa tarea (Chwastowski *et al*, 2017).

Es importante resaltar la necesidad de encontrar soluciones para la remoción de este contaminante que sean económicas y accesibles. En esta dirección, se propone el empleo de un material adsorbente sintetizado a partir de residuos naturales. El carbón activado (CA) es un adsorbente carbonoso que se caracteriza por poseer una alta superficie específica, porosidad desarrollada y presencia de grupos funcionales en su superficie. Esto le concede una gran capacidad de adsorción de contaminantes, como metales pesados (Fu *et al*, 2017) y compuestos orgánicos (Wang *et al*, 2016), presentes en corrientes gaseosas y líquidas. Puede sintetizarse a partir de carbón y de residuos lignocelulósicos (Jiménez *et al*, 2017). Es imprescindible orientar la búsqueda de materiales lignocelulósicos de bajo costo y de residuos de origen natural. Esto permitiría reducir los costos ocasionados por el tratamiento de efluentes y, además, la reutilización de residuos que de otra forma serían descartados en rellenos

sanitarios. Para esto, se han usado una variedad de desechos naturales y de la agricultura con el objetivo de sintetizar carbón activado para la remoción de cromo (+6) como cáscara de semilla Longan (Yang *et al*, 2015), cáscara de semilla de girasol (Zou *et al*, 2015), cáscara de maní (Xu *et al*, 2017), entre otros.

En este contexto y en este trabajo, se decidió emplear cáscara de nuez de nogal (*Juglans regia*) como precursor en la obtención de CA, ya que es un residuo producido en la industria agropecuaria Argentina (Instituto de Desarrollo Rural Mendoza, 2007; Dorestes, 2009). El mismo se empleó para estudiar la cinética de remoción de Cr(VI) presente en soluciones acuosas modelo.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Preparación de la muestra de carbón activado:

La cascará de nuez (precursor) se trituró y tamizó para obtener un tamaño de partícula homogéneo, secándola a temperatura ambiente. El proceso de activación fue realizado por la vía química y en atmósfera autogenerada. El mismo consistió en la impregnación del precursor con una solución de ácido fosfórico al 50% m/m en una relación másica 2:1 (ácido/precursor) durante 30 minutos. Luego se procedió a un tratamiento térmico a 110°C en una estufa, durante un período de 2 horas. Posteriormente, se llevó a cabo la carbonización del precursor impregnado en una mufla, empleando una rampa de temperatura hasta alcanzar los 400°C; la misma se mantuvo durante 1 hora. Las muestras de CA se lavaron con agua destilada hasta no detectar la presencia del ácido.

Finalmente, el CA obtenido se secó en estufa a 110°C hasta peso constante. El rendimiento del proceso global respecto a la masa del precursor utilizado fue del 37%.

### 2.2. Caracterización de las muestras de CA obtenidas por activación química:

La caracterización morfológica de las muestras de CA original y usado en los ensayos de adsorción, se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis dispersivo en energía (EDS) realizadas en el equipo SEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40. El análisis próximo del CA que incluye: el análisis de humedad superficial, material volátil, cenizas y carbono fijo se realizó de acuerdo a las normas ASTM (D-3173, D-3175, D-3174 y D-3172). El análisis de la química superficial del CA original fue realizado por espectroscopía infrarroja empleando el equipo Thermo Scientific Nicolet iS5, por reflectancia total atenuada. El punto de cero

carga (PZC) fue determinado mediante el uso de un medidor de pH digital marca sku-sen0161, donde el experimento consistió en poner en contacto el adsorbente con agua destilada a diferentes valores de pH, produciéndose la adsorción de los iones  $H^+$  y  $OH^-$ . Cuando el valor de pH es tal que no sufre un cambio durante la adsorción, corresponde al PZC.

### 2.3. Ensayos de adsorción de Cr(VI) para la obtención de la cinética de adsorción:

El modelado de la cinética de adsorción de Cr(VI) a partir de ensayos batch a distintas temperaturas, empleando dosis fijas de carbón y variando el tiempo del proceso. Para ello, se usó una dosis de 0,1 g de CA preparado en 100 ml de solución de  $K_2Cr_2O_7$  con una concentración inicial de 50 ppm de Cr(VI). Se realizaron ensayos a 18°C, 22°C y 25°C para poder estudiar la influencia de la temperatura. El pH se mantuvo constante para todos los ensayos en un valor de 5. Se realizó la agitación utilizando un agitador orbital a una velocidad de 185 rpm.

Posteriormente el adsorbente fue separado por filtración. La concentración del soluto en la solución filtrada se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis a  $\lambda=540$  nm, empleando como reactivo 1,5-Difenilcarbazida (APHA, 1999). Todos los ensayos fueron realizados por duplicado.

La masa de Cr(VI) adsorbido por masa del material adsorbente en  $mg.g^{-1}$  en el tiempo,  $q_t$ , se define como la capacidad de adsorción y se expresa como:

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} \cdot V \quad (1)$$

Siendo  $C_i$  y  $C_t$  [ $mg.L^{-1}$ ] la concentración del soluto inicial y a un tiempo "t" respectivamente,  $V$  [L] es el volumen de la solución y  $m$  [g] es la masa de CA utilizado en cada ensayo.

Para el estudio de la cinética se aplicaron los siguientes modelos:

Pseudo-primer orden (Lagergren, 1898)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2)$$

Pseudo-segundo orden (Ho y McKay, 1998)

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

$q_e$  y  $q_t$  son la capacidad de adsorción en el equilibrio y la correspondiente al tiempo.  $K_1$  es la constante de adsorción de primer orden [ $min^{-1}$ ] y  $K_2$  es la

constante de adsorción de segundo orden [ $g.mg^{-1}.min^{-1}$ ].

Difusión intraparticular (Weber y Morris, 1963)

$$q_t = K_i \cdot (t)^{1/2} \quad (4)$$

Donde  $K_i$  es la constante de adsorción [ $mg.g^{-1}.min^{-1}$ ]

En este modelo se considerarán tres etapas de adsorción que se detallan en la próxima sección.

Para el cálculo de la difusividad en los ensayos de adsorción de Cr(VI) sobre CA se empleó la ecuación propuesta por Crank. Consideraremos, para la difusión, al CA como una esfera libre de soluto con una concentración superficial constante. Esta consideración sería válida para la segunda zona del modelo de difusión intraparticular.

### 3. Resultados y Discusión

Los resultados de la microscopía electrónica de barrido y el análisis elemental en la superficie se muestran en la Figura 1, para el CA original y una de las muestras usadas en el proceso de adsorción de Cr(VI) como comparación.

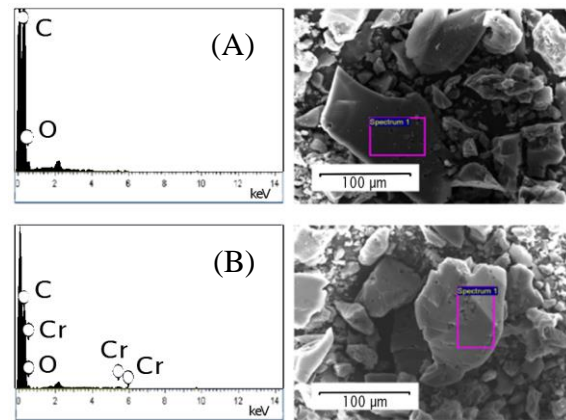


Figura 1. Análisis SEM-EDS del CA original (A) y el CA usado en los ensayos de adsorción (B).

En la Tabla 1 se presenta la composición superficial de las muestras representadas en la Figura 1 por EDS.

Tabla 1. Composición superficial de las muestras de CA original y usada en el proceso de adsorción.

CA original		CA usado	
Elemento	%m/m	Elemento	%m/m
C	82,2	C	80,5
O	17,8	O	18,3
		Cr	1,2

La cantidad de oxígeno en la muestra original se debe principalmente al contenido que presenta el precursor empleado, dada la alta presencia de celulosa y lignina. Al comparar los resultados, para ambas muestras, se puede apreciar el cromo adsorbido en la superficie del CA usado. A partir de las imágenes SEM se observan la estructura porosa muy desarrollada para las muestras de CA; esto le confiere al CA una gran área superficial específica.

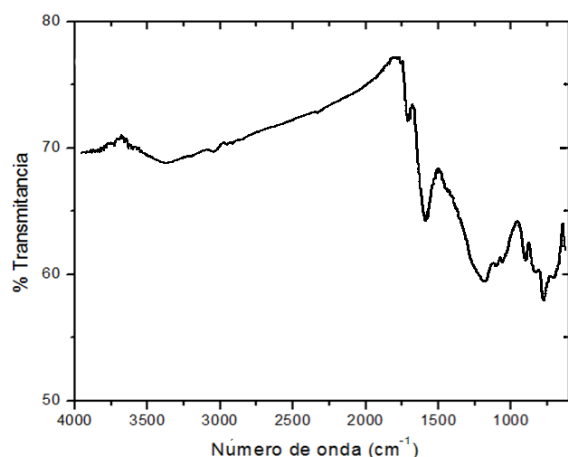
Los resultados del análisis próximo del CA se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2. Análisis Próximo del carbón activado.**

Análisis Próximo (% en masa)			
Humedad	Material Volátil	Cenizas	Carbono Fijo
12,2	23,7	2,2	61,9

La muestra desarrollada por activación química presenta un contenido elevado de humedad, ya que el material es un adsorbente de gran porosidad. La cantidad de cenizas se encuentra entre los valores característicos para precursores lignocelulósicos, debido al contenido de material inorgánico presente. Por otra parte, el contenido de volátiles manifiesta el oxígeno presente en la estructura del CA y especialmente conformando grupos funcionales oxigenados (Rincón Silva et al, 2014).

Con el fin de analizar las características de la química superficial respecto a los grupos funcionales desarrollados durante el proceso de activación, se presenta el espectro IR para el CA en la Figura 2.

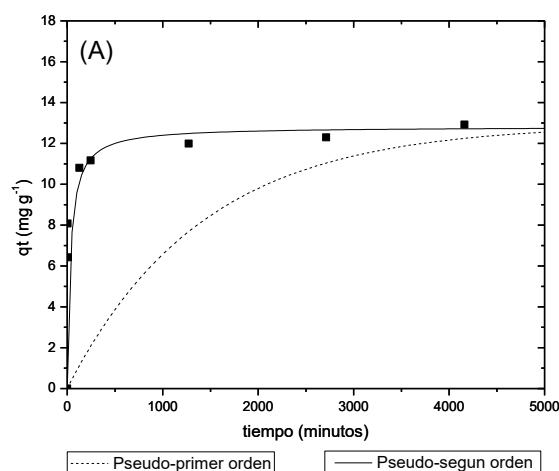


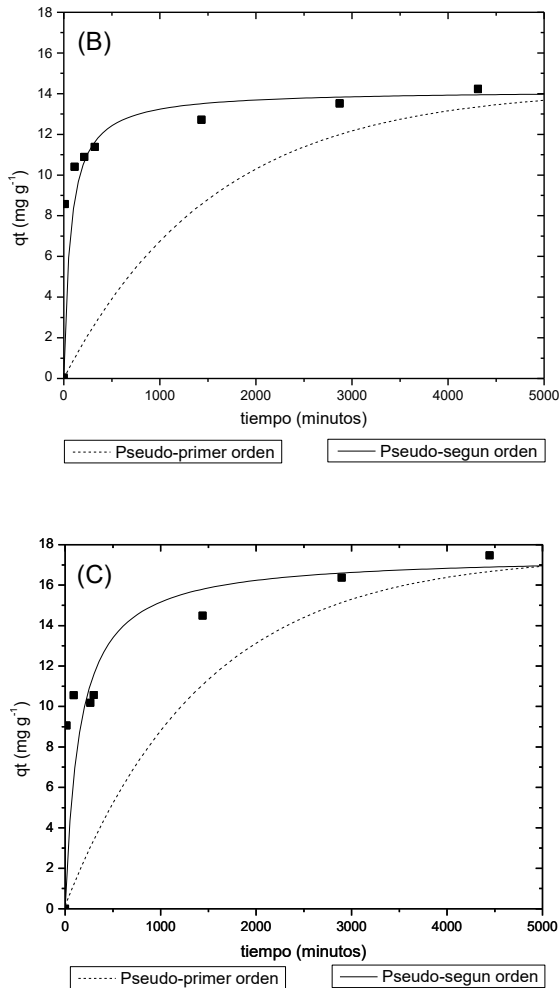
**Figura 2. Espectro IR del carbón activado preparado en atmósfera autogenerada.**

Las bandas registradas en el rango de 3200 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de grupos hidroxilo (-OH), pertenecientes a alcoholes, fenoles y a agua quimisorbida. Una segunda banda de absorción,

entre los 1400 y 1750  $\text{cm}^{-1}$ , se asigna preferentemente a grupos carboxílicos, quinonas, dicetona, cetoéster y cetoenol. Los picos a 1600  $\text{cm}^{-1}$  son ocasionados debido al estiramiento del enlace C=C en anillos aromáticos realizado por grupos funcionales polares. Los carbones activados desarrollados a partir de cáscara de nuez muestran una amplia banda de absorción entre los 1000 – 1300  $\text{cm}^{-1}$ , generalmente asignada a la vibración de estiramiento del enlace covalente C-O presente en éteres, fenoles, ácidos y ésteres, además de a estructuras conteniendo fósforo (Guo y Rockstraw, 2007). La correspondiente a 1100  $\text{cm}^{-1}$  indica la existencia de enlaces carbono-oxígenos de los ácidos carboxílicos y a 800  $\text{cm}^{-1}$  se aprecian los grupos alquenos (Rincón Silva et al, 2014; Naiya et al, 2011; Ensuncho et al, 2015). Es importante resaltar que los CAs, desarrollados mediante activación química con ácido fosfórico, muestran generalmente una amplia banda de absorción localizada entre 950 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ . En esta región, se superponen señales correspondientes a grupos funcionales oxigenados tipo éter, fenoles y lactonas, como así también estructuras conteniendo P(V) en la matriz carbonosa. La formación de estas estructuras que son térmicamente estables aún a temperaturas de activación altas, se ha atribuido a la reacción entre el precursor y el ácido  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Guo y Rockstraw, 2007). El PZC obtenido fue de 2,43; por lo tanto en la superficie del carbón activado predominan los grupos ácidos. Es conveniente que la superficie del carbón activado abunden grupos ácidos ya que el cromo (VI) está en la forma de cromato al pH de trabajo y por lo tanto la adsorción será favorable (Naiya et al, 2011).

En la Figura 3(A), 3(B) y 3(C) se ilustran, en forma comparativa, los resultados experimentales de los ensayos cinéticos realizados a 18°C, 22°C y 25°C. A su vez, se muestran los ajustes logrados aplicando los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. En la misma, se representa la capacidad de adsorción,  $q_t$ , en función del tiempo de adsorción.





**Figura 3. Resultados experimentales de los ensayos cinéticos de adsorción de Cr(VI) y los ajustes de los modelos Pseudo-primer orden y Pseudo-segundo orden realizados a 18°C (A), 22°C (B) y 25°C (C).**

En la tabla 3 se presentan los parámetros correspondientes a los modelos cinéticos representados en la Figura 3.

**Tabla 3. Parámetros de las ecuaciones de Lagergren y Ho para el modelado cinético del proceso de adsorción de Cr(VI) mediante CA.**

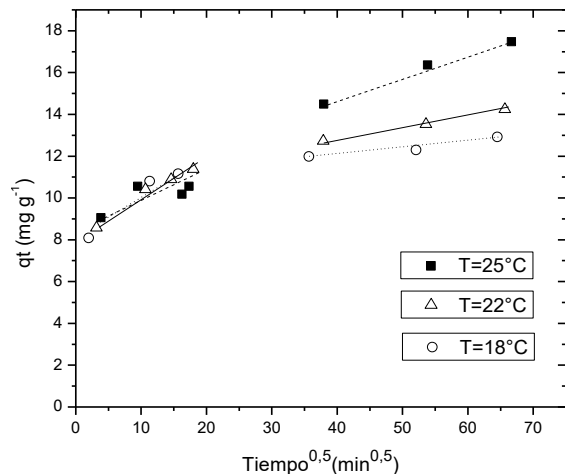
Temperatura (°C)	$q_e$ [mg.g <sup>-1</sup> ]	Modelo Pseudo-primer orden		Modelo Pseudo-segundo orden	
		$K_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$R^2$	$K_2$ [gr.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$R^2$
18	12,92	0,00071	0,77	0,00229	0,999
22	14,25	0,00064	0,89	0,00099	0,998
25	17,47	0,00069	0,84	0,00038	0,996

El modelo cinético de pseudo-segundo orden logra un mayor grado de correlación respecto al modelo de pseudo-primer orden al realizar los ajustes a los datos obtenidos experimentalmente. Esto estaría en concordancia con lo publicado por otros autores (Zou *et al*, 2015; Doke y Khan, 2012; Arulkumar *et*

*al*, 2012). Esto estaría mostrando que el modelo de pseudo-segundo orden sería el que mejor predice el comportamiento cinético en el proceso de adsorción de cromo hexavalente, por parte del carbón activado. Se explica por la naturaleza misma del proceso de adsorción.

En un principio el cromo debe transportarse a la superficie del carbón activado, etapa que ocurre rápidamente, ya que la intensa agitación disminuye la resistencia al transporte del soluto. Luego habrá una resistencia interna debida a la difusión dentro de los poros. Estas diferentes etapas provocan un cambio en la resistencia predominante en el transcurso de la adsorción. Siendo en primera instancia la resistencia a la adsorción baja, ya que ocurre principalmente el transporte externo; posteriormente aumenta cuando predomina la difusión poral. Esto es tenido en cuenta por el modelo de Ho, al considerar una fuerza impulsora cuadrática.

El modelo de difusión intra particular propuesto por Weber y Morris considera que la capacidad de adsorción varía proporcionalmente en forma lineal con  $t^{1/2}$ . Esto se presenta en la Figura 4. En la misma, se representa la capacidad de adsorción,  $q_t$ , en función de la raíz del tiempo de adsorción ( $t^{1/2}$ ) a distintas temperaturas.



**Figura 4. Modelo cinético de difusión intra particular para las distintas temperaturas ensayadas en la remoción de Cr(VI) empleando CA.**

El modelo estipula que la recta de tendencia pasa por el origen, si la difusión intra particular es la etapa limitante en la velocidad de adsorción. Si esto no ocurriera la resistencia en la película líquida cobra relevancia. Cuando en estos gráficos se observa una múltiple linealidad se concluye que existen varias etapas que influyen en el proceso de adsorción (Sun y Yang, 2003; Allen *et al*, 1989; Wu *et al*, 2001).

En el caso de estudio, la primera etapa representa una transferencia rápida del soluto desde la solución a la superficie del carbón activado, debida principalmente a la elevada agitación que se empleó en el proceso (no se representa en la Figura 4). En la segunda zona predomina la adsorción ocasionada por la difusión intra particular macro y mesoporosa. Por último, se puede apreciar la saturación de los microporos del CA con el contaminante empleado.

Se calculan los parámetros de la ecuación 4 para cada una de las etapas mencionadas y los resultados se presentan en la Tabla 4.

**Tabla 4. Parámetros cinéticos del modelo de difusión intra particular.**

Temperatura [°C]	$K_{i2}$	$K_{i3}$
	[mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1.5</sup> ] Etapa 2	[mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1.5</sup> ] Etapa 3
18	0,236 (R <sup>2</sup> =0,96)	0,032 (R <sup>2</sup> =0,93)
22	0,191 (R <sup>2</sup> =0,98)	0,055 (R <sup>2</sup> =0,99)
25	0,103 (R <sup>2</sup> =0,97)	0,105 (R <sup>2</sup> =0,99)

Se observa que los valores de las constantes muestran la siguiente tendencia  $K_{i1} > K_{i2} > K_{i3}$ . Esto muestra que, debido a la turbulencia producida mediante el agitado de la solución durante los ensayos, la resistencia al transporte del contaminante modelo a la superficie del CA es mínima. Luego la difusión macro y mesoporosa crece y se pone de manifiesto ya que ofrece una resistencia a la velocidad de adsorción, limitada por la velocidad de difusión poral. En las dos primeras etapas no se observa una influencia apreciable de la temperatura, ya que la diferencia de dicha variable en los experimentos, no fue lo suficiente grande como para generar una influencia en la fluidodinámica de la agitación o en la difusión en los poros más grandes.

Sin embargo, en la tercera etapa se exhibe un cambio en el comportamiento de la cinética como consecuencia de la temperatura empleada. La difusión del cromo hexavalente en los poros más pequeños se ve dificultada y, por lo tanto, la saturación de los sitios disponibles para alcanzar el equilibrio.

Además, la disponibilidad de sitios activos para la adsorción depende de la temperatura ya que la capacidad de adsorción en el equilibrio se modifica. Esto implica que la saturación de contaminante sobre la superficie del CA, en el equilibrio, exhibirá diferencias a las diferentes temperaturas empleadas.

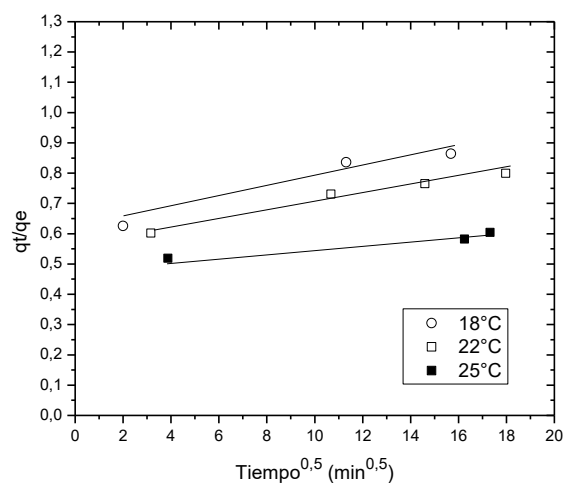
La capacidad de adsorción en el equilibrio aumenta con la temperatura, quiere decir que la adsorción es

beneficiada por la misma (Di Natale *et al*, 2015; Duranoglu *et al*, 2012).

En concordancia con esto, al analizar el modelo de pseudo-segundo orden se observa que los valores de  $K_2$  obtenidos disminuyen con la temperatura (Tabla 3). Esto se debería a que las variaciones de temperatura influyen, solamente, en el último tramo del proceso de adsorción, que es cuando se terminan de saturar los sitios activos y que con el incremento de la misma estos sitios aumentarían. Ese efecto se observa en el valor del parámetro  $q_e$ , de este modelo, ya que a tiempos grandes la capacidad de adsorción tiende al valor de equilibrio.

Por lo tanto, el parámetro  $K_2$  ejercería su influencia, mayormente, en el primer tramo de la curva de adsorción. Esto estaría asociado a que la temperatura interviene débilmente en el transporte externo y en la difusión de poros más grandes. Por lo que si la capacidad de adsorción aumenta, entonces  $K_2$  debe disminuir para equiparar el comportamiento en las primeras zonas, que no dependerían de la temperatura.

En la Figura 5, se presenta el gráfico  $q_t / q_e$  vs  $t^{1/2}$  correspondiente a los resultados obtenidos en la segunda etapa del proceso de adsorción.



**Figura 5. Capacidad de adsorción sobre la cantidad removida en el equilibrio en función del  $t^{1/2}$  para la segunda etapa a las distintas temperaturas ensayadas.**

Se estiman las difusividades internas,  $D_s$ , para cada temperatura a partir de las pendientes obtenidas representadas por:  $6(D_s / \pi R^2)^{0,5}$ . Donde R es el tamaño de la partícula (~0,125mm). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5. Resultados del cálculo de la Difusividad.**

Temperatura [°C]	Pendiente [min <sup>-0.5</sup> ]	R <sup>2</sup>	Ds [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
18	0,0058	0,97	7,85. 10 <sup>-12</sup>
22	0,0133	0,98	4,07. 10 <sup>-11</sup>
25	0,01824	0,96	7,56. 10 <sup>-11</sup>

Los resultados de la difusividad efectiva del contaminante dentro de la partícula de carbón activado muestran valores consistentes con aquellos obtenidos por otros autores (McKay y Poots, 1980).

## 2 Conclusiones

El estudio realizado mostró que la cáscara de nuez de nogal es un prometedor precursor para la síntesis de un carbón activado con capacidad de remoción favorable de Cr (VI).

El método de preparación mostró una estructura porosa altamente desarrollada y una fuerte presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón activado.

Los resultados evidenciaron que el modelo de pseudo-segundo orden sería el que mejor predice el comportamiento cinético en el proceso de adsorción de Cr(VI), por parte del carbón activado desarrollado por activación química en atmósfera autogenerada. Esto es explicado por la naturaleza misma del proceso de adsorción.

El proceso de adsorción estudiado consistió en tres etapas bien diferenciadas, una correspondiente al transporte externo de materia, otra asociada a la difusión intraparticular y la adsorción química, siendo las dos primeras las más influyentes en el proceso de remoción de Cr(VI).

El incremento de la temperatura benefició la adsorción del contaminante; esto se observó marcadamente hacia el final del proceso.

## 4. Referencias

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2012). *Toxicological profile for Chromium*.

Allen, S.J.; McKay, G.; Khader, KYH. (1989). *Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat*, Environ Pollut, 56:39-50.

American Cancer Society. *Known and Probable Human Carcinogens*. <http://www.cancer.org/Cancer/CancerCauses/OtherCarcinogens/GeneralInformation/aboutCarcinogens/knownand-probable-human-carcinogens> (Visitado 10/11/2017).

APHA, 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th (ed.), American Public Health Association, Washington, DC.

Arulkumar, M. y otros tres autores, (2012). *Rapid removal of chromium from aqueous solution using novel prawn shell activated carbon*, Chemical Engineering Journal 185-186, 178-186

Chwastowski, J. y otros tres autores, (2017). *Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using Canadian peat and coconut fiber*, Journal of Molecular Liquids 248, 981-989.

Dayan, A.D.; Paine, A.J. (2002). *Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000*. Human & Experimental Toxicology 20, 439 – 451.

Di Natale, F. y otros 3 autores, (2015). *Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon*, Journal of Hazardous Materials 281, 47-51.

Doke, K.m.; Khan, E.M. (2012). *Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell*, Arabian journal of Chemistry.

Dorestes, P. (2009). *El nogal y sus perspectivas*. Alimentos Argentinos. Publicación de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos, realizada por la Subsecretaría de Agroindustria y Mercados 45, 28-32.

Duranoglu, D; Trochimczuk, A.W.; Beker, U. (2012). *Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer*, Chemical Engineering Journal 187, 193-202.

Ensunchó, A; Milanés, N.; Robles, J.R. (2015). *Remoción del Colorante Rojo Allura en Solución Acuosa utilizando Carbones Activados obtenidos de Desechos Agrícolas*, Información Tecnológica 26 (2), 69-78.

Fu, Y. y otros cuatro autores, (2017). *NO removal activity and surface characterization of activated carbon with oxidation modification*, Journal of the Energy Institute 90 (5), 813-823.

- Guo, Y.; Rockstraw, D. A. (2007). *Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation*. *Bioresource Technology*, 98(8), 1513-1521.
- Ho, Y.S.; McKay, G. (1998). *Sorption of dye from aqueous solution by peat*. *Chemical Engineering Journal* 70, 115-124.
- Instituto de Desarrollo Rural Mendoza (IDR) 2007. *Nogalicultura: Contexto Internacional, Nacional y Provincial*. Censo Provincial. Mendoza, Argentina.
- Jiménez, V.; Sánchez, P.; Romero, A. (2017). *Materials for activated carbon fiber synthesis*, *Activated Carbon Fiber and Textiles*, Woodhead Publishing, 21-38.
- Kotás, J.; Stasicka, Z. (2000). *Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation*. *Environmental Pollution* 107, 263-283.
- Lagergren, S. (1898). *About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances*, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1-39.
- Martone, N. y otros tres autores, (2013). *Determination of Chromium Species in Dietary Supplements Using Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry with Mass Balance*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61, 9966-9976.
- McKay, G.; Poots, V.J.P. (1980). *Kinetics and diffusion processes in color removal from effluent using wood as an adsorbent*, *J. Chem. Technol. Biotech.* 30, 279-292.
- Naiya, T.K.; Singha, B.; Das, S.K. (2011). *FTIR Study for the Cr(VI) Removal from Aqueous Solutions Using Rice Water*, 2011 International Conference on Chemistry and Chemical Process (IPCBEE).
- Rincón Silva N.G. y otros cinco autores, (2014). *Obtención de carbones activados a partir de semillas de eucalipto, por activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Caracterización y evaluación de la capacidad de absorción de fenol desde solución acuosa*, *Ingeniería y Competitividad* 16, 207-219.
- Sun, Q.; Yang, L. (2003). *The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle*, *Water Res.* 37, 1535-1544.
- Wang, D. y otros cuatro autores, (2016). *Evaluating the removal of organic fraction of commingled chemical industrial wastewater by activated sludge process augmented with powdered activated carbon*, *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2), S1951-S1961.
- Weber, W. J.; Morris, J. C. (1963). *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.
- Wu, F.C. ;Tseng, R.L.; Juang, R.S. (2001). *Adsorption of Dyes and Phenols from Water on the Activated Carbons Prepared from Corncob Wastes*, *Environmental Technology*, 22:2, 205-213.
- Yang, J.; Yu, M.; Chen, W. (2015). *Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21, 414-422.
- Xu, W. y otros seis autores, (2017). *Optimization of organic pollutants removal from soil eluent by activated carbon derived from peanut shells using response surface methodology*, *Vacuum* 141, 307-315.
- Zou, Z.; Tang, Y.; Jiang, C.; Zhang, J. (2015). *Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon*, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 , 898-905.