



**Biocarbón de *Guadua chacoensis* (Poaceae, Bambuseae) en la  
remediación de arsénico acuoso**

*Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires, Área  
Ciencias Agropecuarias*

**Jacinta Alchouron**

Licenciada en Ciencias Ambientales - Universidad de Buenos Aires - 2015

Lugar de trabajo: Cátedras de Botánica General y de Química de Biomoléculas, Facultad de  
Agronomía, Universidad de Buenos Aires.

Escuela para Graduados Ing. Agr. Alberto Soriano  
Facultad de Agronomía – Universidad de Buenos Aires

### **COMITÉ CONSEJERO**

Director de tesis

**Andrea Susana Vega**

Licenciada en Ciencias Biológicas (Universidad de Buenos Aires)

Doctora en Ciencias Biológicas (Universidad de Buenos Aires)

Co-director

**Hugo Daniel Chludil**

Farmacéutico (Universidad Nacional de la Patagonia ‘San Juan Bosco’)

Doctor en Farmacia (Universidad Nacional de la Patagonia ‘San Juan Bosco’)

Consejero de Estudios

**Karina Hodara**

Licenciada en Ciencias Biológicas (Universidad de Buenos Aires)

Doctora en Ciencias Biológicas (Universidad de Buenos Aires)

### **JURADO DE TESIS**

JURADO

**Marina Ciancia**

Licenciatura en Ciencias Químicas (UBA)

Doctora en Ciencias Químicas (UBA)

JURADO

**Analía Iriel**

Licenciatura en Ciencias Químicas (UNL)

Doctora en Química Inorgánica, Analítica y Física (UBA)

JURADO

**Pablo Ricardo Bonelli**

Ingeniero Químico de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN)

Doctor en Química Industrial (UBA)

Fecha de defensa de la tesis: 11 de abril de 2022.

## DEDICATORIA

A quienes no cuentan con acceso a agua potable.

A mi abuela Susana.

## AGRADECIMIENTOS

**Gracias**

**Gonzalo**, mi amor. Parte invisible de cada hoja de este escrito;

**Andrea y Hugo** porque, ante todo, quieren lo mejor para mí. Siempre. Fueron el complemento perfecto para llevar a cabo este doctorado;

**Beatríz Benitez**, la primera persona con la que carbonicé y compartió generosamente su conocimiento sobre el mundo carbonoso; **Diego Regnicoli**, entrega desinteresada en forma de chipeadora y demás; **Carolina Peichoto** por cosechar conmigo en el calor correntino; **Guille Recio y Vale Buggiano**, troncales en días de discernimiento y de entender hacia donde quería ir; **Vicki** compañera de mi inicio de aventura por el delta; **Silvina** siempre me siguió, me trasladó muestras de aguas con bidones, es incondicional; **Juli, Belu y Giuly** tracción carbonosa y compañía cálida; **Caro** ojos micro para anatomía y **Anita** paciencia, compañía, sonrisa, empatía; **Pato** calidez y presencia; **Botan Chicas**; **Mari**, mi amiga; **Romi** abrazo matero; **Juani** colega confidente; **Joe** disponibilidad siempre; **Lu, Fran, Martín, Juampi y Cami...** los llené de humo e igual me convidaban ratos de almuerzo. Hice lío en sus mesadas, y fueron pacientes. Gracias por el aliento, por la escucha (mucho escucha), por el mate; **Luis** me armó mi horno, me esperó y **Alberto** tuvo paciencia de polvo negro por doquier; **Emily Weston** miró mi escrito y gracias a **Gabi** que siempre se involucró; Gracias a **Pauli** porque me sopla aliento; **Todd y Deb**, porque confiaron... porque me abrieron las puertas de su casa. Y me sostuvieron; **Dr. Charles Pittman Jr.** por tu exigencia, por mirar más allá por llevarme siempre a escurrir los datos y aprender de ellos; Mis compañeros del **Hand Lab 22323**, MSU; **Kari Hodara** por tu energía linda; **Ama** re-aparecimos significativamente en el último tramo y fue lo máximo; mi amiga **Magi** muestreó cañas y me ayudó siempre desde el diseño. **Lea Valentini** porque me abrió los ojos a otro universo de posibles; **Gianpiero Bosi** y **Juan Carlos Lagler** mi equipo rizomatoso; **IncUBAgro** de la mano especial de **Mónica Frances** por empujar;

**Papá y Mamá, Santos, Frani, Sole, Lobo y Bia**;

**Jorge, Mari** y todos mis **Mañá**; mi familia son parte vital de mi camino;

**UBA y FAUBA**; **Fundación Fulbright-Bunge & Born-Williams**; **Escuela para graduados**, **FAUBA**;

**Gracias.**

*Declaro que el material incluido en esta tesis es, a mi mejor saber y entender, original producto de mi propio trabajo (salvo en la medida en que se identifique explícitamente las contribuciones de otros), y que este material no lo he presentado, en forma parcial o total, como una tesis en ésta u otra institución.*

## Publicaciones derivadas de la tesis

### Artículos publicados en revistas:

1. **Alchouron, J.**, C. Navarathna, H. D. Chludil, N. B. Dewage, F. Perez, E. B. Hassan, C. U. Pittman Jr., A. S. Vega & T. E. Mlsna. 2020. Assessing South American *Guadua chacoensis* bamboo biochar and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle dispersed analogues for aqueous arsenic(V) remediation. *Science of the Total Environment* 706, 135943.
2. **Alchouron, J.**, C. Navarathna, P. M. Rodrigo, A. Snyder, H. D. Chludil, A. S. Vega, G. Bosi, F. Perez, D. Mohan, C. U. Pittman Jr., & T. E. Mlsna. 2021. Household arsenic contaminated water treatment employing iron oxide/bamboo biochar composite: an approach to technology transfer. *Journal of Colloid and Interface Science* 587C, 767-779.

### Capítulos en libros:

3. Navarathna C., **J. Alchouron**, A. Liyanage, X. Zhang, S. R. Gunatilake, D. Mohan, C. U. Pittman Jr. & T. E. Mlsna. 2020. Biochar composites for the removal of arsenic(III) from water. Pp: 197-251. En: Ahuja, S. (ed.), *Current status of environmental research on water contaminants*. ACS Symposium series and the Advances in Chemistry series. eISBN: 9780841298934.
4. **Alchouron, J.**, A. L. Bursztyn Fuentes, A. S. Vega, C. U. Pittman Jr., T. E. Mlsna & C. M. Navarathna. 2022. Arsenic removal from household drinking water utilizing biochar and biochar composites: a focus on scale up. En: Mohan, D. (ed.) *Sustainable biochar for water and wastewater treatment*. Elsevier. ISBN: 9780128222256.

## ÍNDICE GENERAL

<b>Capítulo 1: Introducción y Materiales y Métodos generales.....</b>	<b>19</b>
Introducción .....	2
1. Materiales y Métodos generales .....	15
1.1. Material vegetal .....	15
1.2. Insumos y equipamientos .....	16
1.3. Obtención de biocarbón (BC).....	17
1.4. Elaboración de biocarbón activado (BCA).....	18
1.5. Elaboración de los biocarbones impregnados con nanopartículas de hierro (BC-Fe y BCA-Fe) .....	19
<b>Capítulo 2: Caracterización micromorfológica, elemental y a nivel superficial de los biocarbones (BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe).....</b>	<b>20</b>
Introducción .....	21
2.1. Metodología .....	22
2.1.1. Estudios micromorfológicos .....	23
2.1.2. Análisis de composición elemental.....	24
2.1.3. Análisis de composición superficial.....	26
2.2. Resultados y discusión.....	28
2.3. Conclusiones parciales.....	47
<b>Capítulo 3: Ensayos de adsorción de arsénico, 1<sup>er</sup> <i>screening</i> troncal.....</b>	<b>50</b>
Introducción .....	51
3.1. Metodología .....	53
3.1.1. Dependencia del pH en la adsorción .....	53
3.1.2. Ensayos de cinética de adsorción.....	53
3.1.3. Ensayos de isotermas de adsorción .....	54
3.1.4. Efecto de la variación del tamaño de partícula sobre la remoción de As(V) a diferentes tiempos de contacto .....	55
3.1.5. Efecto de la variación de relación biocarbón/solución de As(V), a diferentes concentraciones y temperaturas de contacto .....	56
3.1.6. Lixiviación de hierro de BC-Fe y BCA-Fe y precipitación de insolubles de Fe-As .....	56

3.2. Resultados y discusión.....	56
3.2.1. Dependencia del pH en la adsorción .....	56
3.2.2. Ensayos de cinéticas de adsorción .....	60
3.2.3. Ensayos de isotermas de adsorción .....	62
3.2.4. Lixiviación de hierro de BC-Fe y BCA-Fe y precipitación de insolubles de Fe-As.....	68
3.2.5. Efecto de la variación en el tamaño de partícula de BC-Fe sobre la remoción de As(V) a diferentes tiempos de contacto .....	74
3.2.6. Efecto de la variación de la dosis sobre la adsorción de As(V) a diferentes concentraciones de As y temperaturas de contacto .....	76
3.3. Conclusiones parciales.....	77
<b>Capítulo 4: Ensayos de adsorción de arsénico, 2<sup>do</sup> screening de escalado.....</b>	<b>79</b>
Introducción .....	80
4.1. Metodología .....	83
4.1.1. Ensayos en columnas de lecho fijo de gran escala: adsorción de As(V) a pHs 5, 7 y 9 por BC-Fe .....	83
4.1.2. Ensayo en aguas multicomposicionales, artificialmente contaminadas: efecto de la presencia de iones competitivos sobre la afinidad de BC y BC-Fe por As(V) .....	84
4.1.3. Ensayos de adsorción de As en aguas naturalmente contaminadas .....	85
4.1.4. Reutilización y estabilidad de BC y BC-Fe.....	87
4.2. Resultados y discusión.....	89
4.2.1. Adsorción de As(V) a pH 5, 7 y 9 por BC-Fe en columnas de lecho fijo a gran escala.....	89
4.2.2. Ensayo en aguas multicomposicionales artificialmente contaminadas: efecto de la presencia de iones competitivos sobre la afinidad de BC y BC-Fe por As(V) .....	94
4.2.3. Ensayos de adsorción de As en aguas naturalmente contaminadas .....	101
4.2.4. Reutilización y estabilidad de BC y BC-Fe.....	104
4.3. Conclusiones parciales.....	108
<b>Capítulo 5: Ensayos de adsorción de arsénico, 3<sup>er</sup> screening para uso .....</b>	<b>110</b>
Introducción .....	111
5.1. Metodología .....	114
5.1.1. Ensayos con BC-Fe en diversas aguas argentinas .....	114
5.1.2. Exploración de usos posibles de BC-Fe .....	116



5.2. Resultados .....	119
5.2.1. Ensayos con BC-Fe en diversas aguas argentinas .....	119
5.2.2. Exploración de usos posibles del BC-Fe .....	123
5.3. Conclusiones parciales.....	131
<b>Capítulo 6: Discusión y conclusiones generales .....</b>	<b>133</b>
6.1. Propuesta de ruta de optimización experimental para el análisis de la capacidad de los adsorbentes que proveen agua saneada: de la experimentación en el laboratorio al <i>Spin-off</i> tecnológico hacia la sociedad .....	141
6.2. Cierre y perspectivas a futuro .....	145
<b>Bibliografía.....</b>	<b>148</b>

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 2.1. Superficie específica (SBET), diámetro promedio de poros, análisis elemental y relaciones atómicas O/C, H/C en los cuatro adsorbentes.....	33
Cuadro 2.2. Análisis elemental de la ceniza de BC. ....	36
Cuadro 2.3. Cuantificaciones elementales (% peso) mediante la técnica TEM-EDS para BC, BCA, BC-Fe, BCA-Fe y sus análogos, tras contacto con arsénico. ....	39
Cuadro 2.4. Datos provenientes de los espectros de alta resolución (AR)-XPS As2p y As3d para BC, BCA, BC-Fe, BCA-Fe, tras el contacto con As(V) .....	47
Cuadro 3.1. Modelos de cinética de adsorción de pseudo-primer y segundo órdenes. ....	54
Cuadro 3.2. Modelos de isothermas de adsorción Langmuir y Freundlich. ....	55
Cuadro 3.3. Parámetros obtenidos de los ajustes de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (V) por BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe a distintas temperaturas. ....	64
Cuadro 3.4. Comparación de las capacidades de adsorción de Langmuir para la remediación de As(V) obtenidas por BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe en comparación con otros adsorbentes. ....	66
Cuadro 3.5. Constantes de formación y solubilidad de compuestos o complejos As-Fe. ...	72
Cuadro 4.1. Principales características físico-químicas de la muestra de agua naturalmente contaminada con arsénico. ....	86
Cuadro 4.2. Desempeño de BC-Fe en la adsorción de As(V) a pH 5, 7 y 9 (25 oC) en columnas de lecho fijo a gran escala .....	91
Cuadro 4.3. Comparación entre capacidades adsortivas calculadas en ensayos de columna de lecho fijo con capacidades adsortivas calculadas en ensayos <i>batch</i> a 25 °C.....	93
Cuadro 5.1. Composición de las soluciones empleadas en ensayo 4.1.1.1.....	115
Cuadro 5.2. Características de la solución multicomposicional empleada en el ensayo. ...	117
Cuadro 5.3. Resultados de la capacidad adsortiva ( $q_e$ ) y la relación de selectividad ( $K_{x,As}$ ) de cada ión con respecto al As.....	122
Cuadro 6.1. Materiales elegibles para proporcionar agua libre de As, de uso domiciliario. ....	139

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. <i>Guadua chacoensis</i> (Rojas Acosta) Londoño & P. M. Peterson.....	4
Fig. 1.2. Composición fraccional de las especies químicas del arsénico en función de la variación de pH en solución .....	9
Fig. 1.3. Perfil pirolítico para la obtención del biocarbón de <i>G. chacoensis</i> .....	18
Fig. 2.1. Anatomía de las cañas.....	29
Fig. 2.2. Microfotografías de cortes de las cañas de <i>Guadua chacoensis</i> , y de las cuatro especies de biocarbones, tomadas con MEB.....	30
Fig. 2.3. A, Haz vascular en transcorte; B, Detalle de un grupo de fibras de esclerénquima; C, Representación esquemática del grupo de fibras de esclerénquima, mostrando un detalle de la estructura polilamelada de la pared celular secundaria de una de las fibras.....	32
Fig. 2.4. Representación esquemática del efecto de la activación química y la deposición de nanopartículas sobre BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe.....	35
Fig. 2.5. Mapas de distribución elemental TEM-EDS de C, O, Fe, Si y As para cada especie de biocarbón y sus análogos, tras contacto con As(V). .....	38
Fig. 2.6. Gráficos para obtención de pHPZC .....	41
Fig. 2.8. Momentos magnéticos.....	44
Fig. 2.9. Espectros XPS de baja resolución para los biocarbones antes y después del contacto con arsénico .....	45
Fig. 2.10. Espectros XPS de alta resolución (AR) para los biocarbones después del contacto con arsénico .....	46
Fig. 3.1. Rangos de tamaño de las partículas de BC-Fe.....	56
Fig. 3.2. Efecto de la variación de pH en la remoción de As(V) por BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe. ....	57
Fig. 3.3. Posibles estructuras para complejos de superficie de magnetita-arseniato. ....	60
Fig. 3.4. Cinética de adsorción .....	61
Fig. 3.5. Ajustes de Isotermas de Langmuir y Freundlich para BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe a distintas temperaturas. ....	65
Fig. 3.6. (A-B) Ensayos de lixiviación de hierro de BC-Fe y BCA-Fe a diferentes concentraciones de arseniato, pH y temperaturas de contacto biocarbón/solución. Se compara la lixiviación de hierro desde BC-Fe (A) y BCA-Fe (B) de forma independiente a 25 y 40 °C; y en simultáneo en (C) la disolución de hierro promedio a los tres pH's. (D) Porcentajes de arsénico y hierro (precipitado/total) para varios sistemas de solución simulados a 25 y 40 °C, a pH 7. ....	69

Fig. 3.7. Efecto de la variación del tamaño de partícula de BC-Fe sobre la remoción de As(V) a diferentes tiempos de contacto .....	75
Fig. 3.8. Efecto de la variación de la dosis sobre la adsorción de As(V) a distintas temperaturas de contacto y concentraciones de As(V) .....	77
Fig. 4.1. Curvas de ruptura correspondientes a los ensayos con columna de lecho fijo de flujo continuo para la adsorción de As(V) en BC-Fe a pH 5, 7 y 9.....	90
Fig. 4.2. Efecto individual de la presencia de iones sobre la adsorción As(V) en solución por (A) BC y (B) BC-Fe.....	95
Fig. 4.3. Efecto de la presencia simultánea de diez iones sobre la adsorción de As(V) en solución acuosa por BC o BC-Fe.....	97
Fig. 4.4. Cuantificación de iones competitivos en tres concentraciones (0,01, 0,1 y 1 mM) con (A) BC y (B) BC-Fe en una solución acuosa de 10 mg/L As(V). .....	99
Fig. 4.5. Posibles interacciones de sorción de los contaminantes competitivos y el arsénico sobre las fases carbonosas y ferrosas del BC o BC-Fe, según corresponda .....	100
Fig 4.6. Efecto de la variación en las cantidades de BC o BC-Fe y las temperaturas de contacto adsorbente/adsorbato sobre la adsorción de As de una muestra de agua de canilla, naturalmente contaminada.....	102
Fig. 4.7. Ensayo de adsorción de As de una muestra de agua naturalmente contaminada en columna de lecho fijo (BC-Fe). .....	103
Fig. 4.8. Ensayos de regeneración del material. As adsorbido (%) por BC y BC-Fe y desorbidos (%) por tres agentes desorbentes: sulfato de aluminio (A, D), fosfato de potasio (B, E) e hidróxido de potasio (C, F) en tres ciclos consecutivos de adsorción/desorción. .	105
Fig. 4.9. Cuantificación del hierro lixiviado (mg/L) de BC-Fe hacia la fase acuosa durante tres ciclos de adsorción (A)-desorción (D) consecutivos empleando cuatro agentes desorbentes (KOH, K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaCl y NaOH). .....	108
Fig. 5.1. Imágenes ilustrativas del ensayo montado con saquitos en botellas PET conteniendo 1 L de muestra contaminada con As .....	118
Fig. 5.2. Remoción de As [300 µg/L] por BC-Fe en soluciones constituidas con componentes típicos de aguas de diferentes regiones del país. ....	120
Fig. 5.3. Imagen ilustrativa del saquito de BC-Fe. ....	123
Fig. 5.4. Exploración en el uso del saquito de BC-Fe .....	124
Fig. 5.5. Cinética de adsorción del saquito de BC-Fe.....	125
Fig. 5.6. Efecto de la modificación de la cantidad de biocarbón y el volumen de la solución, manteniendo su relación, sobre la adsorción de As en una solución 600 µg/L.....	126

Fig. 5.7. Propuestas de diseño para el suministro de agua libre de As, a nivel domiciliario .....	128
Fig. 5.8. Imágenes ilustrativas del prototipo contenedor del saquito de BC-Fe.....	129
Fig. 5.9. Imagen ilustrativa del BC-Fe en bolsas de 25 kg. ....	130
Fig. 6.1. Histogramas de frecuencia que clasifican los resultados de desempeño de 70 biocarbones y biocarbones modificados para diferentes rangos de (a) pH óptimos de sorción de As; (b) tiempos de equilibrio de sorción, h; y (c) capacidades adsorptivas de Langmuir, mg/g. ....	136
Fig. 6.2. Ruta de optimización experimental que permite analizar la capacidad de los adsorbentes para proveer agua segura.....	142
Fig. 6.3. Porcentaje de trabajos científicos, publicados en 2010-2020, que estudiaron la descontaminación de As del agua mediante biocarbón, según las etapas de screenings. ...	144

## ABREVIATURAS

**BC:** biocarbón de bambú no activado

**BC-Fe:** biocarbón de bambú no activado, impregnado con nanopartículas de hierro

**BCA:** biocarbón de bambú activado

**BCA-Fe:** biocarbón de bambú activado, impregnado con nanopartículas de hierro

**ODS:** objetivos del desarrollo sustentable

**HACRE:** Hidroarcenismo Crónico Regional Endémico

**Eh:** potencial de oxidación

**f:** composición fraccional

**MEB:** Microscopio Electrónico de Barrido

**MO:** Microscopio Óptico

**S<sub>BET</sub>:** Superficie específica calculada mediante el método Brunauer Emmett Teller

**PZC:** pH punto de carga cero

**OMS:** Organización Mundial de la Salud

**CAA:** Código Alimentario Argentino

**EPA:** Agencia de protección medioambiental, EE. UU

**BV:** volumen fijo de lecho, *Bed Volume*

## RESUMEN

Las cañas de bambúes son aptas para la producción de biocarbón a partir de su descomposición química a alta temperatura y en ausencia de oxígeno (pirólisis). Los procesos de adsorción mediante biocarbones activados son ampliamente empleados para eliminar contaminantes de aguas residuales; sin embargo, su activación tiene un costo elevado. La ingesta de agua contaminada con arsénico durante 5-15 años puede traer consecuencias múltiples en la salud, conocidas como Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). Se reconoce que al menos 140 millones de personas en 50 países han bebido agua que contiene arsénico en niveles superiores a los aconsejados por la OMS. Por ello, es necesario generar soluciones eficientes, simples, económicas y sostenibles para suministrar agua segura a poblaciones rurales y dispersas que carecen de acceso a agua de red y no disponen de los métodos convencionales de remoción de arsénico. En esta tesis, se emplearon cañas de desecho del bambú leñoso nativo *Guadua chacoensis* en la obtención de biocarbones activados y no activados, los cuales se modificaron químicamente con hierro para su empleo como remediadores de aguas contaminadas con arsénico. Los biocarbones se caracterizaron a nivel morfológico, según su composición superficial y elemental. Se analizó comparativamente la capacidad de adsorción de arsénico en aguas monocomposicionales y se determinaron los principales mecanismos de remoción. Luego, se evaluaron en aguas multicomposicionales, junto con análisis de reutilización, estabilidad, y disposición final del material. El biocarbón obtenido a partir de cañas de descarte, no activado e impregnado con hierro removió el  $98 \pm 2$  % de As(V) en aguas con pH que oscila entre 5-9, con un efecto creciente a medida que aumenta la temperatura (5 a 40 °C).

Se elaboró una estrategia de transferencia tecnológica para facilitar el *spin-off* del laboratorio hacia la sociedad. Finalmente, se propone el uso del biocarbón, el cual podrá ser descartado como residuo no peligroso, cerrando el aprovechamiento de *G. chacoensis* bajo una economía circular.

**Palabras clave:** bambú, *Guadua chacoensis*, biocarbón, hierro, silicio, arsénico, saneamiento de agua, agua potable, transferencia tecnológica, sustentabilidad, economía circular.



## ***Guadua chacoensis* (Poaceae, Bambuseae)-based biochar for aqueous arsenic treatment**

### ABSTRACT

Chemical decomposition at high temperature in the absence of oxygen (pyrolysis), makes biochar from bamboo culms. These are suitable for further modification. Activated biochars are widely employed for wastewater pollutant adsorption; however, its activation is costly. Drinking As-contaminated water can have multiple negative human health effects consequences, mostly known recognized as Chronic Endemic Regional Hydroarsenicism (HACRE). It is recognized that at least 140 million people in 50 countries ingest As-contaminated water that exceeds WHO guidelines. Controlling As and finding, effective, low-cost, sustainable and widely applicable removal techniques is urgently needed, especially for isolated or rural populations who lack net water supplies and access to conventional urban-scaled As removal methods. In this thesis, discarded native woody bamboo culms of *Guadua chacoensis* were used to obtain activated and non-activated biochar, chemically modified with iron oxides, for As contaminated waters. Biochar morphologies and surface and elemental chemical compositions were characterized. Their arsenic adsorption capacities in monocomponent waters were analyzed, compared and the main removal mechanisms were determined. They were evaluated in multicomponent synthetic and naturally contaminated waters. Their reuse, stability, and final disposal were studied. Sorption was evaluated in batch, and small and large-scaled breakthrough fixed-bed designs. At a 10 mg/L initial As(V) concentration, the selected biochar composite achieved a  $98 \pm 2$  % removal of As(V) over a 5 to 9 pH window. Uptake rose with the

increasing (5 to 40 °C) temperature. Data to manage robust As sequestration to generate As-safe water for many aqueous environments is systematized. A technology transfer strategy is presented to facilitate the *spin-off* from the laboratory. Finally, in terms of biochar sustainability, it can be discarded as a non-hazardous waste, closing the use of *G. chacoensis* under a circular economy.

**Key words:** bamboo, *Guadua chacoensis*, biochar, arsenic, iron, silica, water treatment, safe drinking water, technology transfer, sustainability, circular economy.

# **Capítulo 1: Introducción y Materiales y Métodos generales**

## Introducción

Los bambúes pertenecen a las Bambusoideae, una de las 12 subfamilias reconocidas en la familia Poaceae (Soreng *et al.*, 2017). La subfamilia Bambusoideae se divide en 3 tribus: Olyreae, formada por bambúes herbáceos, mientras que Arundinarieae y Bambuseae reúnen bambúes leñosos (Ruiz-Sanchez *et al.*, 2021). En particular, la tribu Bambuseae está formada por dos clados: Paleotropical (especies del Viejo Mundo o asiáticas) y el Neotropical (especies del Nuevo Mundo o americanas) [Soreng *et al.*, 2017].

El cultivo y aprovechamiento de los bambúes leñosos es milenario en la economía del sudeste asiático y más reciente en algunos países de América tropical y subtropical (Colombia, Ecuador, Bolivia, Brasil y Chile) (Londoño, 2009). Los bambúes leñosos no sólo proveen de alimento al hombre, a través de sus brotes comestibles (Satya *et al.*, 2010; Zelaya *et al.*, 2017), sino también de materiales para la construcción de viviendas, mobiliario, pisos de parquet, utensilios, instrumentos musicales, productos cosméticos y artesanías (Judziewicz *et al.*, 1999; McClure, 1966; McClure, 1953; Vega & Rúgolo de Agrasar, 2016). Otros de los usos, directamente ligados a la actividad industrial, se relacionan con la producción de pasta de papel, fibras textiles, carbón y compuestos derivados del proceso de carbonización (Fu, 2007).

En la silvicultura de los bambúes leñosos, se destaca su rápido crecimiento vegetativo a partir de rizomas vigorosos (McClure, 1938) y la posibilidad de aprovechamiento completo de sus cañas, a partir de los 3-4 años de implantación, mediante el corte racional de las mismas (McClure, 1953). Los bambúes leñosos americanos poseen ciclos de vida cuya duración oscila entre 28-40 años (Guerreiro, 2014; Guerreiro & Vega,

2021; Vega & Cámara Hernández, 2008), de acuerdo con la especie, lo cual permite una utilización intensiva y prolongada del recurso. Sin embargo, no ha sido investigada la amplia gama de usos que este recurso ofrece y la información es fragmentaria (Moyano, 2017; Ragonese, 1943; Torres *et al.*, 2019). Por esta razón, en los últimos años se han realizado contribuciones en *Guadua chacoensis* (Rojas Acosta) Londoño & P. M. Peterson, afín a *G. angustifolia* Kunth. Esta última especie es ampliamente utilizada en algunos países de Sudamérica (Londoño, 2009), por lo cual, Judziewicz *et al.* (1999) postulan un potencial económico similar. En relación con las cañas de *G. chacoensis*, los resultados de ensayos de laboratorio acerca de la tracción, flexión y dureza la comparan con el roble europeo y la proponen para la manufactura de casas, puentes y muebles (Lindholm & Palm, 2007). Los turiones (brotes) poseen características nutricionales que permiten su uso en la industria alimentaria (Fernandez *et al.*, 2019) y el follaje posee características nutricionales suficientes para sostener altas ganancias de peso o suplementar animales de altos requerimientos como terneros o vaquillonas de recría (Panizzo, 2012; Panizzo *et al.*, 2017).

*Guadua chacoensis* es una especie nativa del sureste de Bolivia, Paraguay, Brasil, Uruguay y Argentina, formando asociaciones marginales y bosques en galería (Fig. 1.1: A) (Lizarazu *et al.*, 2013; Lizarazu & Vega, 2012; Vega & Rúgolo de Agrasar, 2016). El crecimiento vegetativo de la especie se prolonga durante 28 años, seguido de la floración que se extiende *ca.* 5 años con una alta producción de cariopsis y la consiguiente muerte de la población (Lizarazu & Vega, 2012; Vega & Cámara Hernández, 2008). Las matas son compactas, de 10-20 m de altura y las cañas poseen 8-15 cm de diámetro (Vega & Rúgolo de Agrasar, 2016). En una misma mata pueden observarse cañas en diferentes estadios de maduración: jóvenes, maduras y senescentes, junto con cañas de descarte que mueren

tempranamente (Fig. 1.1: B-E). Estas últimas son retiradas a mano por los productores dado que carecen de valor comercial (Fig. 1.1: D). Las cañas presentan hojas caulinares o del culmo, coriáceas, deciduas, castañas o pajizas (Fig. 1.1: C-D). A la madurez, las cañas se reconocen con facilidad por su coloración opaca y la colonización de su superficie con musgos y líquenes (Fig.1.1: E). Las ramificaciones, provistas de espinas caulinares, constituyen un desafío al momento de diseñar el manejo silvicultural de la especie (Fig. 1.1: F).



**Fig. 1.1.** *Guadua chacoensis* (Rojas Acosta) Londoño & P. M. Peterson. A, Hábito. B, Turión y cañas jóvenes. C, Entrenudo de la caña joven, cubierto por la hoja del culmo. D, Cañas jóvenes y de descarte. E, Fragmentos de cañas maduras (secos), cubiertos con musgos y líquenes. F, Fragmento de una ramificación con espinas caulinares. *Referencias:* cd, caña de descarte; cj, caña joven; cm, caña madura; hc, hoja del culmo; t, turión. Escalas: A = 1 m; B-D, F= 15 cm; E = 5 cm.

Las cañas de los bambúes son aptas para la producción de carbón (Asada *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2013), a partir de su descomposición química a alta temperatura y en ausencia de oxígeno (pirólisis) (Mohan *et al.*, 2014; Pawar & Panwar, 2021). El carbón de bambú se comercializa en polvo, peletizado, granulado o en briquetas, así como en forma de carbón activado. Este último producto ha demostrado tener propiedades adsorbentes de excelencia (Villegas Aguilar *et al.*, 2008), reportando usos sumamente variados en países asiáticos: purificadores de aire y agua, conservadores de alimentos, mejoradores de la estructura del suelo, filtros antinicotínicos, entre otros (Awasthi *et al.*, 2020; Fu, 2007). De acuerdo con estas aplicaciones, y conforme a la distinción propuesta por Lehmann and Joseph (2009), la diferencia entre carbón y biocarbón radica en el uso; el carbón es una fuente de combustible y energía mientras que los biocarbones son utilizados como fertilizantes del suelo, fijadores de carbono a largo plazo y saneadores del ambiente.

Los procesos de adsorción utilizando biocarbones activados son ampliamente empleados para eliminar contaminantes de aguas residuales (Ahmad *et al.*, 2014; Pawar & Panwar, 2021). Sin embargo, la activación del biocarbón tiene un costo elevado (Wang *et al.*, 2013). Por esta razón, se ha puesto un especial énfasis en la preparación de biocarbones activados a partir de varios subproductos agrícolas, debido a la demanda de biocarbones activados de bajo costo, obtenidos de productos renovables y con un alto rendimiento (Ahmad *et al.*, 2014; Hameed *et al.*, 2007). La producción de biocarbón de bambú es 2-4 veces menos costosa que la de biocarbón activado, a este hecho se suma la elevada porosidad, características que lo han convertido en un sustituto del biocarbón activado (Wang *et al.*, 2010). Sobre la base de su bajo costo, constituye un adsorbente muy utilizado en la purificación de aire, agua y suelo (Wang *et al.*, 2013). El biocarbón de bambú posee

excelentes propiedades de adsorción de nitratos-nitrógeno, metales pesados, colorantes y algunos contaminantes orgánicos como los hidrocarburos (Hale *et al.*, 2011; Qin *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2010; Ye & Zhang, 2013). En relación con este último uso, en nuestro país Alchouron (2015) evaluó comparativamente las propiedades del biocarbón de bambú (BC) y el biocarbón activado de bambú (BCA) obtenidos a partir de las cañas de *G. chacoensis* colectadas en 3 estadios de su maduración (jóvenes, maduras y senescentes), así como del material considerado de descarte. Los resultados obtenidos indicaron que las cañas de descarte y las jóvenes producen el BC y BCA de mejor rendimiento y propiedades de adsorción de azul de metileno, colorante ampliamente utilizado en la industria textil. Este resultado valoriza las cañas de descarte, consideradas de desecho, pudiendo constituir un material aprovechable que incremente la sustentabilidad del cultivo (Alchouron, 2015).

En 2010, la Organización General de las Naciones Unidas (Res. 62/292) reconoció explícitamente el derecho humano al agua con el objetivo de asegurar un suministro de agua potable mediante un saneamiento saludable, limpio, accesible y asequible para todos (Assembly, 2010). Por ello, el objetivo 6 de los 17 Objetivos del Desarrollo Sustentables (ODS) propuestos para el período 2015-2030 contemplan el acceso al agua, su gestión sostenible y saneamiento (Assembly, 2015). En este sentido, Litter *et al.* (2010) proponen investigar técnicas de bajo costo para eliminar el arsénico en el agua potable que se destina a las poblaciones rurales y urbanas de bajos recursos de América Latina. Por ello, la obtención de biocarbones a base de cañas de bambúes leñosos (en particular, *Guadua chacoensis*) representa un material adsorbente de bajo costo, capaz de remover contaminantes (en particular, arsénico) del agua destinada a poblaciones rurales y urbanas dispersas, en estrecha relación con ambos desafíos humanitarios.

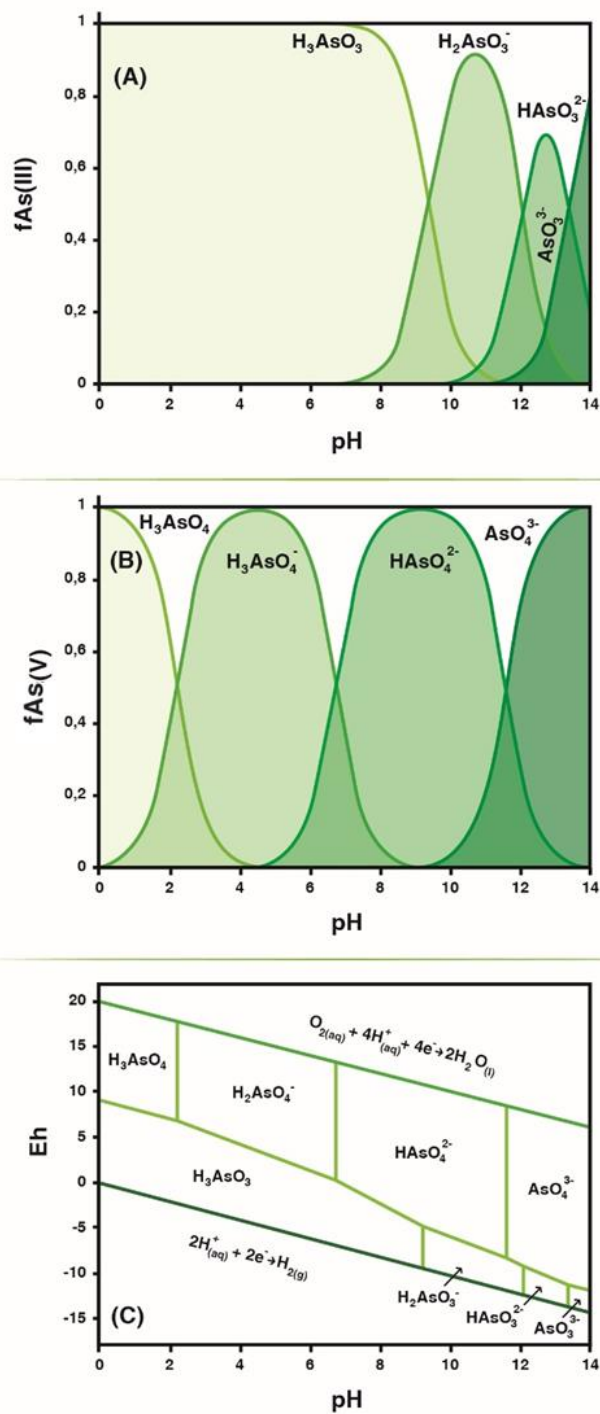


El arsénico (As) es un metaloide presente en múltiples matrices ambientales del mundo. Las concentraciones de As en aguas naturales son variables y dependen de características propias de los acuíferos, modelados por la geología, la hidrología y la geoquímica locales (Akter *et al.*, 2005). La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda consumir agua con concentraciones de As menores a 10 µg/L. Sin embargo, se registran aguas subterráneas con concentraciones superiores a 10 µg/L en *ca.* 120 países, con las concentraciones máximas en Argentina, Bangladesh, Chile, China, Estados Unidos de América, Hungría, India, México, Nepal, Rumania, Taiwán y Vietnam (Nordstrom, 2002). Por ello, la presencia, distribución y origen del As en el agua ha recibido atención global en las últimas dos décadas (Bundschuh *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2019; Litter *et al.*, 2019; Mohan & Pittman, 2007; Ravenscroft *et al.*, 2011).

El origen del arsénico en aguas puede darse de manera tanto antropogénica como natural. Dentro de las actividades antropogénicas se incluye la fundición, extracción de minerales que contienen As, fabricación de semiconductores, explotación y quema de carbón, eliminación e incineración de desechos municipales e industriales, uso de productos que contienen As en conservantes de madera, pesticidas arsenicales, herbicidas y productos farmacéuticos (Chowdhury & Mulligan, 2011; Li *et al.*, 2018). Sin embargo, exceptuando casos específicos, la presencia de arsénico en aguas subterráneas y superficiales está principalmente relacionada con procesos naturales de tipo geológico o hidrotermal. Las principales fuentes son las rocas volcánicas, rocas sedimentarias marinas, los depósitos minerales hidrotermales y las aguas geotermales asociadas. Existen más de 250 tipos de minerales que contienen As; con frecuencia se encuentra combinado con azufre (AsS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) o metales como arsenopirita (FeAsS), depósitos de otros minerales y aguas

geotérmicas asociadas (Alkurdi *et al.*, 2019). Las interacciones geoquímicas agua-fase sólida, tales como reacciones de sorción-desorción y precipitación-disolución de la fase sólida, controlan la movilización en el agua. En particular, en la Argentina, la presencia de As en agua es una problemática extendida en gran parte del país (Litter *et al.*, 2019). La contaminación se da de forma natural y está relacionada con el volcanismo y la actividad hidrotermal en la cordillera de los Andes, obviando casos locales de contaminación antropogénica (explotaciones mineras y fundiciones) (Fernández-Turiel *et al.*, 2005; Litter *et al.*, 2019).

En la actualidad, la intoxicación por arsénico, debido al consumo de agua potable contaminada, es un problema de salud importante en todo el mundo (Huang *et al.*, 2015). Sólo en América Latina, se estima que *ca.* 14 millones de personas consumen aguas con concentraciones de As mayores a las aconsejadas por la OMS (Kumar *et al.*, 2019). El consumo de aguas contaminadas durante períodos prolongados (*i.e.*, 5-15 años) produce efectos crónicos en la salud humana asociados a la enfermedad Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) (Astolfi *et al.*, 1981; García, 2011; Sastre *et al.*, 1997). Entre ellas, se incluyen distintos tipos de cáncer, dermatitis, afectación del sistema nervioso central y periférico, hipertensión, enfermedades vasculares periféricas, cardiovasculares y respiratorias (Bardach *et al.*, 2015; Naujokas *et al.*, 2013). El As no da indicios de su presencia en el agua ya que no altera su sabor ni color, ni el de los alimentos que se preparan con ella (Draghi, 2015). La cocción en agua contaminada podría transferir dicho elemento a los alimentos (Devesa *et al.*, 2001). Las poblaciones más afectadas suelen ser las rurales o las urbanas dispersas, ya que no poseen acceso a las redes de distribución de agua segura (Kumar *et al.*, 2019; Litter *et al.*, 2010).



**Fig. 1.2.** A-B. Composición fraccional de las especies químicas del arsénico en función de la variación de pH en solución: A, arsenito;  $AsO_3^-$ ; B, arseniato,  $AsO_4^-$ ; C, especiación del As acuoso en función del potencial de oxidación (Eh) y el pH a 25 °C y 101.3 kPa.

Entre las técnicas de eliminación de arsénico propuestas para el agua y las aguas residuales se incluyen la coagulación-filtración (Sancha & Fuentealba, 2009; Sancha Fernández, 2006) utilizando un paso de preoxidación (Bordoloi *et al.*, 2013), electrocoagulación (Guzmán *et al.*, 2016; Kumar & Goel, 2010), intercambio iónico (Ortega *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2000) y membrana/ósmosis inversa (Abejón *et al.*, 2015; Ning, 2002; Shih, 2005). La mayoría de estos enfoques convencionales requieren reactivos e instrumentos costosos. Además, su utilización implica habilidades técnicas específicas, incluida la manipulación y mezcla de productos químicos y la producción de cantidades considerables de lodos peligrosos (Baig *et al.*, 2014). Por tal motivo, su tratamiento y remoción sólo se da en poblaciones con recursos económicos, generalmente asociados a urbes medianas y grandes, con suministro de agua centralizado. Estas tecnologías no están al alcance de pequeñas comunidades o asentamientos dispersos con bajos recursos económicos. Ellos requieren de equipos simples y económicos que puedan ser manejados y mantenidos con facilidad por la población local (Bundschuh & Litter, 2010).

La adsorción es una técnica de tratamiento de aguas de bajo costo y fácil manipulación (Tuutijärvi *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2019). Esto la posiciona como una opción promisoría en poblaciones rurales, aisladas o de bajos recursos (Asere *et al.*, 2019; Baig *et al.*, 2014). Los adsorbentes tradicionales de As son a base de alúmina activada, carbón activado y óxido de hierro. Recientemente, se ha prestado atención a los adsorbentes de bajo costo, producidos a partir de fuentes naturales accesibles y abundantes. Entre ellos, arcillas, óxidos de hierro, zeolitas (Asere *et al.*, 2019; Uddin, 2017), suelos (Deschamps *et al.*, 2003; Rajapaksha *et al.*, 2011; Yazdani *et al.*, 2016), bio-

adsorbentes o biomasa (Michalak *et al.*, 2013; Shakoor *et al.*, 2016) y materiales carbonosos o biocarbones (Amen *et al.*, 2020; Mohan & Pittman, 2007).

El As se adsorbe a superficies de óxidos/hidróxidos de hierro (Fe), manganeso (Mn), aluminio (Al), cobre (Cu), cobalto (Co), titanio (Ti) y silicio (Si) (Mandal & Suzuki, 2002; Navarathna *et al.*, 2019a; Zeng, 2003; Zhang *et al.*, 2019). Los biocarbones proporcionan un medio de soporte para dispersar partículas de óxidos/hidróxidos metálicos (Kalaruban *et al.*, 2019). Diversos autores han explorado múltiples técnicas para impregnar biocarbones con nanopartículas de hierro (Bombuwala Dewage *et al.*, 2018; Mohan *et al.*, 2014; Sun *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2019; Zhong *et al.*, 2018). La magnetización por coprecipitación química de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a través de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -NaOH) sobre biocarbones constituye una alternativa para eliminar el arsénico del agua (Bombuwala Dewage *et al.*, 2018; Karunanayake *et al.*, 2019, 2017). La dispersión de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sobre los biocarbones influye en las pérdidas de porosidad, disminuye la agregación de partículas e incrementa la cinética de transferencia de masa, permitiendo el máximo aprovechamiento de su capacidad adsortiva (Liu *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2019). La influencia del aumento de la superficie específica de los biocarbones frente a la impregnación con hierro y, en consecuencia, la eliminación de arsénico, aún no han sido estudiadas. Pese a que la superficie específica del biocarbón es una magnitud que describe el tipo y propiedades del material y se establece de manera rutinaria, no necesariamente representa un factor clave en la eliminación de arsénico mediante materiales adsorbentes.

La transferencia tecnológica del empleo de biocarbones adsorbentes sintetizados y funcionales en la remediación de contaminantes constituye una deuda de la comunidad científica hacia la sociedad. Con este fin, es necesario comenzar por estudios en sistemas

acuosos monocomposicionales (e.g.: As-O-H<sub>2</sub>O; “*screenings*”). Estos experimentos involucran análisis de dosis/volumen, dependencia de pH, cinéticas de adsorción, isothermas de adsorción y ensayos con columnas pequeñas. Aquellos materiales que reúnan una elevada cinética de reacción, altas capacidades adsorptivas en un rango de pH amplio y compatible con aguas naturales, serán promisorios para una posible transferencia tecnológica (Tan *et al.*, 2015). En este sentido, diversos materiales adsorbentes-carbonosos han demostrado elegibilidad potencial en la remediación de aguas contaminadas con metales pesados (Deng *et al.*, 2019; Rajput *et al.*, 2016), derrames de petróleo (Navarathna *et al.*, 2020b), productos farmacéuticos (Kim *et al.*, 2019) y compuestos orgánicos aromáticos (Dewage *et al.*, 2019). Por ello, son necesarias las pruebas de rendimiento de escalabilidad, que acortan la brecha entre los ensayos de laboratorio y las aplicaciones industriales y permiten lograr el *spin-off* tecnológico de los adsorbentes sintetizados para la sociedad. Para ello, son necesarios ensayos exhaustivos en aguas artificiales multicomposicionales y en las naturalmente contaminadas. Al mismo tiempo, se requieren pruebas de consistencia entre el material sintetizado en el laboratorio y a escala industrial.

La naturaleza heterogénea de la superficie de cada biocarbón desafía la comprensión de los mecanismos de inmovilización de arsénico (Alkurdi *et al.*, 2019) ya que interactúa de forma distinta con el compuesto a remover. Típicamente, los biocarbones exponen grupos funcionales en su superficie: ~COOH(R) (carboxilo, éster), >C=O (carbonilo), C-O-C (éter) y C-O-H (hidroxilo) [Karunanayake *et al.*, 2019]. El intercambio de iones (Begum *et al.*, 2016), la coprecipitación de iones (Liu *et al.*, 2015) y la quimisorción (Navarathna *et al.*, 2019) han sido postulados como vías posibles para la inmovilización de As en la superficie de biocarbones impregnados con hierro. En

consecuencia, la superficie de cada biocarbón impregnado con hierro contribuye diferencialmente a la inmovilización del contaminante. La comparación de las interacciones arsénico-biocarbón y arsénico-hierro-biocarbón ayudará a una mejor comprensión de los mecanismos de adsorción.

Si bien existen contribuciones provenientes de países asiáticos, se hace necesario profundizar los estudios iniciados por nuestro grupo en la Argentina debido a que **a)** *Guadua chacoensis* es una especie nativa no analizada hasta el presente, **b)** esta investigación constituye el primer registro de obtención y caracterización del biocarbón de *G. chacoensis*, así como la evaluación de su uso como material remediador de aguas contaminadas, **c)** el aprovechamiento del material de descarte de *G. chacoensis* para la descontaminación de aguas es una manera eficiente de aumentar la sustentabilidad de la producción, **d)** es importante hallar materiales adsorbentes de bajo costo que ayuden a tratar las aguas de bebida que presenten concentraciones de arsénico superiores a las aconsejadas por la OMS y **e)** es necesario ensayar materiales adsorbentes novedosos que puedan ser aplicables a las problemáticas ambientales de la sociedad. La investigación en nuevas fuentes de materiales descontaminantes guarda una relación muy estrecha con la Resolución 5385-D-12 (OD 1383) de la Honorable Cámara de Diputados de la Nación (14/12/2012) donde se declaró de interés el desarrollo de acciones de investigación e innovación en *Guadua* y otros bambúes leñosos. A raíz de estas consideraciones planteamos las siguientes hipótesis de trabajo:

**Hipótesis 1-** De acuerdo con las características morfológicas, anatómicas, químicas y fenológicas, *Guadua chacoensis* es una especie de bambú leñoso, potencial para la fabricación de biocarbón. *Predicción:* Dado que *G. chacoensis* es un bambú leñoso,

compartirá características generales (*i.e.*, anatomía caular, composición y estructura de las paredes celulares) con otros bambúes ya empleados para este fin, que lo posicionarán como apropiado para la elaboración de biocarbón.

**Hipótesis 2-** Las características anatómicas de las cañas de *G. chacoensis* determinan las propiedades adsorbentes de los biocarbones obtenidos. *Predicción:* La estructura anatómica de las cañas permitirá la generación de elevada micro y mesoporosidad donde podrán alojarse tanto las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como el contaminante a ensayar.

**Hipótesis 3-** La superficie del biocarbón desarrollado contribuye diferencialmente a la inmovilización del arsénico. *Predicción:* La disponibilidad de micro y mesoporos ofrecida por la estructura anatómica caular será diferente en presencia o ausencia de procesos de activación química y en presencia o ausencia de impregnación con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**Hipótesis 4-** Sobre la base de las propiedades físicas y la anatomía de las cañas, la capacidad de adsorción del biocarbón activado y no activado de *G. chacoensis* serán semejantes, lo cual no justificaría los costos adicionales del proceso de activación. *Predicción:* Dado que se parte de una misma materia prima, el BC y el BCA deberían tener características semejantes y, frente a este resultado, el BC sería el material adsorbente a seleccionar por tratarse del más simple y menos costoso de obtener.

**Hipótesis 5-** Los métodos tradicionales de análisis de materiales adsorbentes no son suficientes para decidir la transferencia de esta tecnología a la sociedad. *Predicción:* La correcta identificación taxonómica de la especie vegetal y la selección adecuada de la materia prima a emplear serán factores clave a considerar, además de los relevados tradicionalmente en los artículos científicos.



## Objetivos

- Obtener biocarbones de bambú, activados y no activados, a partir de cañas de descarte de *Guadua chacoensis*.
- Modificar químicamente los biocarbones para su uso como remediadores de aguas contaminadas con arsénico.
- Caracterizar los biocarbones a nivel morfológico, según su composición superficial y elemental.
- Analizar comparativamente la capacidad de adsorción de arsénico de los materiales desarrollados en aguas monocomposicionales (As-O-H<sub>2</sub>O).
- Evaluar los mecanismos de remoción del arsénico en los materiales desarrollados.
- Analizar comparativamente la capacidad de adsorción de arsénico de los materiales desarrollados utilizando aguas artificiales multicomposicionales, naturalmente contaminadas.
- Analizar y evaluar propuestas de transferencia tecnológica del material seleccionado.

## 1. Materiales y Métodos generales

### 1.1. Material vegetal

Los biocarbones se prepararon a partir de fragmentos de cañas de descarte de *Guadua chacoensis*. Consideramos cañas de descarte a aquellas cañas jóvenes que mueren tempranamente y, al secarse, suelen presentar rajaduras longitudinales. Por esta razón, los productores las extraen no sólo para promover el crecimiento vegetativo de la mata, sino también por carecer de valor comercial. Las muestras de cañas se tomaron en tres

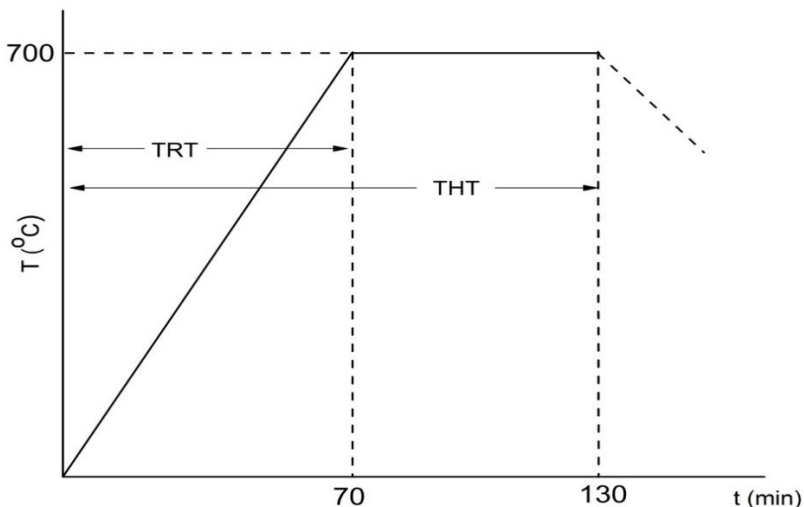
poblaciones de la Argentina, representadas por los siguientes ejemplares depositados en el Herbario Gaspar Xuarez (BAA; Thiers, 2021): ARGENTINA. Buenos Aires: Cult. en el Jardín Botánico de la Facultad de Agronomía, *A. S. Vega & T. San Martín 17* (BAA). Corrientes: Dpto. Capital, ruta 12, 3 km de Riachuelo, 27°34'S, 58°44'W, 60 m, *A. S. Vega 23* (BAA); Dpto. Empedrado: ruta 12, 200 m del río Empedrado, 27°51'S, 58°45'W, 52 m, *A. S. Vega 24* (BAA). De cada una de las poblaciones se cosecharon 10 fragmentos de descarte, *ca.* 45 cm long., tomados desde la base de la caña. Dicho fragmento basal no es uniforme en su diámetro, posee numerosos nudos cercanos entre sí y, dada su proximidad con el suelo, es susceptible de daños mecánicos; por estas razones es aprovechado en la producción de carbón y biocarbones de bambú (Zhu *et al.*, 2016). Los fragmentos se secaron a temperatura ambiente en un espacio ventilado, durante 3 meses.

### **1.1. Insumos y equipamientos**

Los experimentos se realizaron con reactivos de grado analítico adquiridos en Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, EE. UU.), salvo indicación específica en la metodología del ensayo. Las soluciones de As(V, III) se prepararon a partir de soluciones stock (1000 mg/L) por disolución de  $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{NaAsO}_2$  en agua destilada. El pH de las soluciones se ajustó con 0,1 M HCl o 0,1 M NaOH y las mediciones se realizaron con un medidor de pH ORP Hanna HI 2211 (Rhoad Island, EE. UU.). Las determinaciones de arsénico se realizaron empleando un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), Perkin Elmer SCIEX-ELAN DRC II (Massachusetts, EE. UU.). Las separaciones de las mezclas biocarbón/solución se llevaron a cabo mediante embudos de polipropileno desechables con papeles de filtro Whatman N° 1.

### 1.3. Obtención de biocarbón (BC)

Los fragmentos secos de cañas de *G. chacoensis* se molieron sucesivamente mediante dos chipeadoras de ramas (Troy Bilt, CS 4265, Canadá y EcoGreenChip, K3, Argentina), hasta obtener fragmentos pequeños (*i.e.* <1,5 cm). Luego, se tamizó para homogeneizar el tamaño de partículas (0,5-1 cm). La molienda obtenida se sometió a una pirólisis lenta en un horno mufla tubular (O.R.L, Argentina) dentro de un reactor de acero (AISI 310) bajo un flujo continuo de nitrógeno (10 mL/min), de acuerdo con el perfil pirolítico (Fig. 1.3). La temperatura se incrementó hasta los 700 °C por 1 h en una rampa de 10 °C/min. El tiempo total de calentamiento (THT, *Total Heating Time*) fue de 130 min. Luego, se enfrió en forma natural hasta los ~ 25 °C. Este perfil pirolítico se diseñó en base a los análisis de aumento de superficie específica del BC en función de la temperatura de pirólisis, de acuerdo con Fu (2007). La superficie específica máxima se alcanzó a 700 °C (Fig. 1.3). El BC resultante se molió con mortero, luego se tamizó con el fin de obtener partículas de 150-300 µm y se almacenó en bolsas de plástico herméticas.



**Fig. 1.3.** Perfil pirolítico para la obtención del biocarbón de *G. chacoensis*. Referencias: TRT (tiempo de elevación de temperatura o *Temperature Rise Time* por sus siglas en inglés) = 70 min; THT (tiempo total de calentamiento o *Total Heating Time* por sus siglas en inglés) = 130 min.

#### 1.4. Elaboración de biocarbón activado (BCA)

El biocarbón activado se preparó utilizando BC de *G. chacoensis* como precursor, siguiendo la metodología de (Lozano-Castello *et al.*, 2001), con una ligera modificación. Para ello, se agitaron 15 g de BC a 1200 rpm (IKA, C-MAG HS 7, Staufen, Alemania) con 75 mL de una solución acuosa de KOH (600 g/L), manteniendo una relación de 3:1 (p/p, solución/BC) en un Erlenmeyer de 250 mL a 60 °C durante 2 h. La mezcla BC/KOH se colocó en crisoles cerámicos para su secado en estufa a 110 °C durante toda la noche. A continuación, se repitió el perfil pirolítico (Fig. 1.3), incrementando el flujo de nitrógeno a 800 mL/min. El material resultante se sometió a sucesivos lavados con agua destilada y 0,5 M HCl, hasta pH neutro. Este proceso se realizó colocando el material en un embudo

Büchner conectado a un matraz Kitasato y sistema de vacío. El BCA se secó en estufa a 110 °C durante toda la noche y se almacenó en bolsas de plástico herméticas.

### **1.5. Elaboración de los biocarbones impregnados con nanopartículas de hierro (BC-Fe y BCA-Fe)**

Los biocarbones BC y BCA se utilizaron como precursores para la impregnación con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  siguiendo el método de Karunanayake *et al.* (2017), con leves modificaciones. Inicialmente, 15 g de BC o BCA se embebieron en agua destilada (~ 20 mL). Se preparó una solución fresca de  $\text{FeCl}_3$  agitando 10 g de la sal en 390 mL de agua destilada durante 5 min a ~ 25 °C. Posteriormente, se preparó una solución de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  agitando 16 g de esta sal con 45 mL de agua destilada durante 5 min a ~ 25 °C. Las soluciones se combinaron, agitando vigorosamente (200 rpm) a ~ 60 °C durante 5 min y, a la solución resultante ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), se le añadió lentamente la suspensión de BC (o BCA) mientras se agitó (50 rpm) durante 30 min a ~ 25 °C. A continuación, ~ 20 mL de NaOH 10 M se agregaron gota a gota (~ 1 h) a la suspensión de BC (o BCA)/ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  hasta que el valor de pH aumentó de ~ 1,5 a 10. Con el fin de desencadenar la precipitación de óxidos de hierro sobre la superficie del biocarbón, la solución se agitó (50 rpm) durante 1 h, y luego se mantuvo a temperatura ambiente y pH 10 durante 12 h. Los productos resultantes (*i.e.*, BC-Fe y BCA-Fe) se lavaron con agua destilada (en sistema Büchner–Kitasato-Bomba de vacío), controlando hasta estabilizar el pH en 6,9. Finalmente, se sucedieron 3 lavados con etanol (50 mL). Los biocarbones impregnados se secaron a 70 °C mediante vacío durante la noche y se almacenaron en bolsas plásticas herméticas.

## Capítulo 2: Caracterización micromorfológica, elemental y a nivel superficial de los biocarbones (BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe)



Los resultados de este capítulo forman parte de la siguiente publicación: **Alchouron, J., C.** Navarathna, H. D. Chludil, N. B. Dewage, F. Perez, E. B. Hassan, C. U. Pittman Jr., A. S. Vega & T. E. Mlsna. 2020. Assessing South American *Guadua chacoensis* bamboo biochar and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle dispersed analogues for aqueous arsenic(V) remediation. *Science of the Total Environment* 706, 135943.

## Introducción

El tallo de los bambúes es anatómicamente una atactostela donde se diferencian haces vasculares periféricos, transicionales y centrales, los cuales incrementan su tamaño hacia el centro de la caña. Estos tallos, vulgarmente llamados cañas, poseen *ca.* 50 % de parénquima, 40 % de fibras de esclerénquima y 10 % de tejidos vasculares [Liese, 1998]. Las características físicas de las cañas son, en parte, determinadas por dicha estructura anatómica. En concordancia con el estadio de maduración de las mismas, se incrementa la deposición lamelar de pared celular secundaria en las células parenquimáticas y en las fibras, la lignificación de las paredes de las fibras, así como la obliteración de elementos de conducción (Judziewicz *et al.*, 1999; Londoño *et al.*, 2002), lo cual contribuye a la reducción de la microporosidad. Por tal motivo, la posibilidad de desarrollar biocarbones/biocarbones activados con estructuras altamente porosas se relaciona con las características anatómicas de cada estadio de maduración de las cañas (*i.e.*, jóvenes o de descarte en comparación con maduras y, en especial, senescentes) [Alchouron, 2015].

Como en otros bambúes leñosos, *Guadua* Kunth presenta fibras constituidas por microfibrillas cristalinas de celulosa las cuales modelan la estructura anatómica de las cañas (Cuéllar & Muñoz, 2010; Lizarazu & Vega, 2012). La biomasa lignocelulósica está constituida por tres componentes principales: celulosa, hemicelulosa y lignina, así como otros componentes minoritarios como aceites, resinas, taninos, azúcares, gomas, pigmentos y almidones (Cesare *et al.*, 2018). Las microfibrillas de celulosa junto con una matriz de hemicelulosa y lignina entrelazadas se encuentran mayoritariamente formando la pared celular secundaria. Estas se orientan en distintas capas de pared secundaria de manera entrecruzada formando un entramado polilamelado único en las paredes celulares de los

bambúes (Liese, 1998). La estructura de las paredes polilameladas de las fibras no existe en las paredes celulares de las fibras de las maderas (Osorio *et al.*, 2018). Esta característica les confiere alta resistencia y flexibilidad, valoradas en usos estructurales (Cesare *et al.*, 2018), ligados a la elaboración de biocarbones como medios de soporte de metales (*e.g.*, hierro) o en el desarrollo de ultramicroporosidad tras su activación.

La dureza y rigidez del bambú también se debe a la presencia de silicio intracelular en la estructura de las fibras (Klinowski *et al.*, 1998). Como Gramínea, los bambúes acumulan Si en sus cormos. El contenido de sílice en los tallos de los bambúes leñosos varía de 5 a 102 mg/g (Collin *et al.*, 2011). La acumulación de sílice es significativamente mayor en bambúes simpodiales, como *G. chacoensis*, que en bambúes monopodiales (Collin *et al.*, 2011). El mismo puede acumularse de forma mayoritariamente amorfa como SiO<sub>2</sub> conteniendo agua fuertemente ligada y numerosas ligaduras Si-OH. El sílice permanece después de la pirólisis formando cristales inorgánicos e influirá en el comportamiento del biocarbón (Wang *et al.*, 2019).

En este capítulo se caracterizan las cuatro especies de biocarbones obtenidos a nivel morfológico, según sus composiciones superficial y elemental. Además, se analiza si las características anatómicas de las cañas descritas en esta introducción modulan las propiedades adsorbentes de los biocarbones obtenidos.

## **2.1. Metodología**

Las especies de biocarbones (*i.e.*, BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe) se caracterizaron mediante análisis micromorfológicos y de sus composiciones superficial y elemental.



**2.1.1. Estudios micromorfológicos:** Microscopio óptico (MO), Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y superficie específica, volumen y distribución de poros (BET)

**Microscopio óptico (MO).** Los fragmentos de cañas, tomados en la parte media del entrenudo, se trataron con etilendiamina 4 % durante 8 h. Luego de sucesivos lavados con agua corriente, los fragmentos se seccionaron con un micrótomo de deslizamiento y se practicaron cortes de 20  $\mu\text{m}$  de espesor. Se analizaron las características anatómicas y la distribución de haces vasculares periféricos, transicionales y centrales, de acuerdo con Liese (1998). Las observaciones y fotografías se realizaron con un microscopio óptico Axioplan (Zeiss, Oberkochen, West Germany) en el laboratorio de la cátedra de Botánica General de la Facultad de Agronomía (UBA).

**Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).** La caracterización micromorfológica se realizó mediante MEB, con el fin de analizar la estructura y topografía de las superficies a alta resolución, estableciendo comparaciones entre la materia prima y los biocarbones. Las muestras de cañas chipeadas y tamizadas, se montaron en platinas y se metalizaron con oro-paladio (40-60 %) en un metalizador Thermo VGScientific (West Sussex, Reino Unido). Posteriormente, se observaron con un Microscopio Phillips XL 30 (Phillips, Holanda) en el Museo Bernardino Rivadavia (CONICET, Argentina). Por otro lado, las muestras de biocarbones se montaron en platinas y metalizaron con 15 nm de platino. A continuación, se observaron con un microscopio JEOL JSM-6500F (Tokio, Japón) en el Insitute for imaging and analytical technologies [Mississippi State University (MSU), EE. UU.]

**Superficie específica, volumen y distribución de poros (BET).** Se realizaron determinaciones de la superficie específica, volumen y distribución de poros mediante la técnica Brunauer, Emmet & Teller (BET; Naderi, 2015). Para ello, se emplearon 100 mg de cada una de las muestras secas de las cuatro especies de biocarbón y se evaluaron con un analizador de área superficial Micromeritics Tristar II Plus (Norcross, EE. UU.) utilizando fisisorción de nitrógeno (-196 °C). Las determinaciones se basaron en la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET; Naderi, 2015) empleando el software Micromeritics Tristar II Plus versión 2.03, asumiendo la presencia de poros cilíndricos uniformes (MSU, EE. UU.).

**2.1.2. Análisis de composición elemental:** análisis elemental (C, H, O, N, S y Fe), cuantificación y caracterización de las cenizas y momento magnético.

**Análisis elemental (C, H, O, N, S y Fe).** La composición elemental de los biocarbones brinda información cuantitativa sobre cada uno de los elementos que componen la muestra. Por ello, es fundamental para determinar la estructura química de los adsorbentes sintetizados. El porcentaje de carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S) presentes en cada especie de biocarbón se determinó mediante análisis de combustión (900 °C) utilizando analizadores elementales CHNS y CHN Carlo Erba EA 1108 (UBA, Argentina) y Exeter analítica CE-440 (MSU, EE. UU.), respectivamente. El porcentaje en peso de Fe se determinó cuantitativamente mediante digestión completa de la muestra. Para ello, se mezclaron 0,05 g de cada especie de biocarbón en 25 mL de agua regia (1:3 70 % HNO<sub>3</sub>/37 % HCl) y se agitó durante 1 h a 60 °C. Los filtrados se analizaron mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) (Shimadzu AA-7000, Kioto, Japón), utilizando un estándar de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como control.

Los datos obtenidos del análisis elemental nos muestran la proporción de elementos orgánicos/combustibles en los biocarbones y permiten establecer relaciones atómicas entre el O y el H en función del componente carbonoso (O/C y H/C). Al mismo tiempo, la fracción no combustible/inorgánica del material queda como % cenizas.

**Cuantificación y caracterización de las cenizas.** La determinación del contenido de cenizas se llevó a cabo para cada especie de biocarbón según las normas ASTM D3174-89. Una muestra de 1,0 g de cada biocarbón, secada en estufa (110 °C), se depositó uniformemente sobre un crisol de cerámica y se colocó en un horno de mufla (O.R.L, Argentina) a 700 °C y durante 1 h. El contenido de cenizas se calculó en base a las diferencias de peso inicial y final. Al mismo tiempo, se realizó el análisis elemental de la ceniza de BC. Para ello, las especies metálicas presentes en la ceniza fueron digeridas en ácido nítrico 1:1 e individualmente determinadas vía AAS con su lámpara correspondiente.

**Momento magnético.** Las mediciones de histéresis magnética se llevaron a cabo en un magnetómetro Lake Shore 7304 de muestra vibrante (Ohio, EE. UU.). Las propiedades magnéticas de los adsorbentes se definieron graficando el momento magnético (M, emu/g) de cada biocarbón en relación con los campos magnéticos (H), a 5 y a 300 K. Esto permite calcular la saturación de la magnetización.

**2.1.3. Análisis de composición superficial:** Comprende la determinación del punto de carga cero (PZC), microanálisis por dispersión de energía (MEB/EDX), caracterización por penetración del material mediante Microscopio Electrónico de Transmisión (MET/EDS), caracterización cristalográfica mediante análisis de difracción de rayos X (DRX), estimación de la estequiometría, estado y estructura química de los biocarbones mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

El conocimiento de la superficie de los materiales permite predecir su comportamiento en el medio a emplear. Al mismo tiempo, permite establecer los mecanismos de descontaminación en relación con el contaminante a tratar.

**Determinación del punto de carga cero (PZC).** El PZC es el valor de pH donde la carga neta de la superficie del biocarbón es cero (Franks & Meagher, 2003). Este parámetro permite determinar la afinidad de un adsorbente por un adsorbato específico (Babić *et al.*, 1999). Por debajo de este pH, la superficie se encontrará con carga neta positiva, y por encima de este pH, viceversa. Los PZC de las 4 especies de biocarbones se determinaron utilizando el método de deriva del pH. Este permite calcular el PZC trazando el pH de la solución inicial frente al pH de la solución final (Franks & Meagher, 2003). Muestras de 0,05 g de biocarbón se agitaron (300 rpm) junto con soluciones acuosas de NaCl 0,01 M (25 mL) con valores de pH de 1 a 13 a intervalos de pH de 2 durante 24 h. Luego de la filtración, se midió el pH de la solución. El PZC se determinó mediante la representación gráfica del pH de la solución inicial frente al pH de la solución final.

**Microanálisis por dispersión de energía (MEB/EDX).** Los análisis MET/EDX se llevaron a cabo utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido Zeiss, EVO 40 (Jena,

Alemania) acoplado con el sistema BRUKER EDX. La preparación de las muestras siguió el mismo protocolo que el empleado para los análisis MET (Ver 2.1.1).

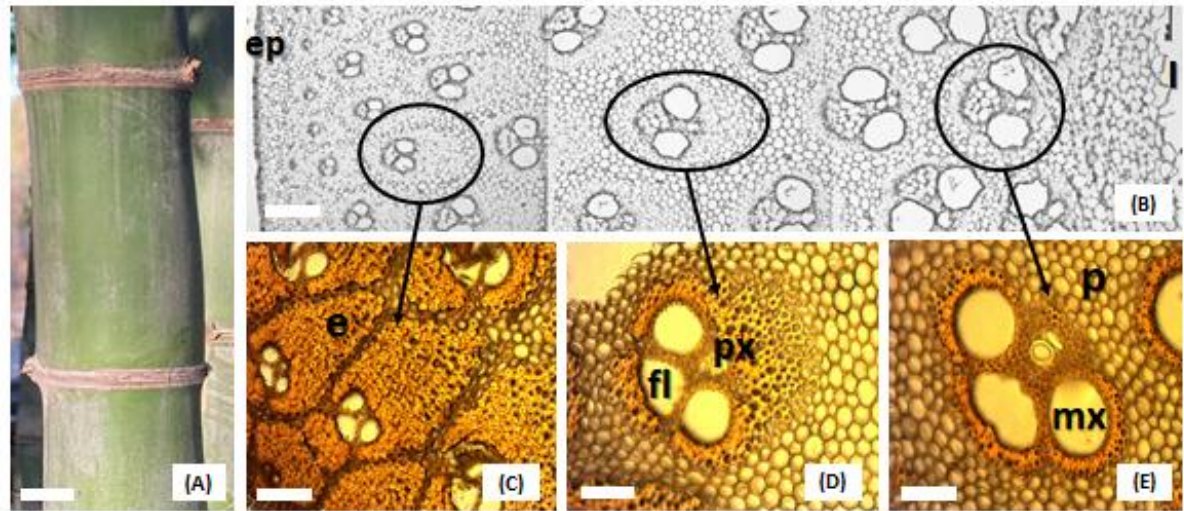
**Caracterización por penetración del material mediante Microscopio Electrónico de Transmisión (MET/EDS).** Las imágenes MET y EDS se obtuvieron utilizando un Microscopio Electrónico JEOL modelo 2100 (Tokio, Japón) operado a 200 kV, acoplado a un sistema Oxford EDS, con tamaños de *spot* entre 10  $\mu\text{m}^2$  y 1  $\text{nm}^2$ . Cada muestra se preparó sonicando ( $\sim 2$  min) biocarbón ( $\sim 5$  mg) y etanol ( $\sim 0,5$  mL). Se colocó una gota de la suspensión sobre una malla de cobre y se secó en campana de vacío 12 h previas al análisis.

**Difracción de Rayos X (DRX).** Las fases cristalográficas se analizaron usando un sistema de DRX Rigaku Ultima III (Tokio, Japón). Las muestras se escanearon a  $2\theta$  de 10 a  $90^\circ$  con una velocidad de escaneo de  $1 \text{ min}^{-1}$ .

**Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).** Por último, los análisis XPS se realizaron utilizando un sistema Thermo Scientific K-Alpha XPS equipado con una fuente de rayos X monocromática a 1486,6 eV, con un tamaño de *spot* de  $400 \mu\text{m}^2$ . Los fotoelectrones se recolectaron desde un ángulo de  $90^\circ$  con respecto a la muestra total. Las mediciones se realizaron en el modo de energía constante del analizador (*constant analyzer energy mode*). Los espectros de baja resolución (BR) se obtuvieron escaneando a 200 eV, mientras que los espectros a nivel de núcleo de alta resolución (AR) se escanearon a 40 eV.

## 2.2. Resultados y discusión

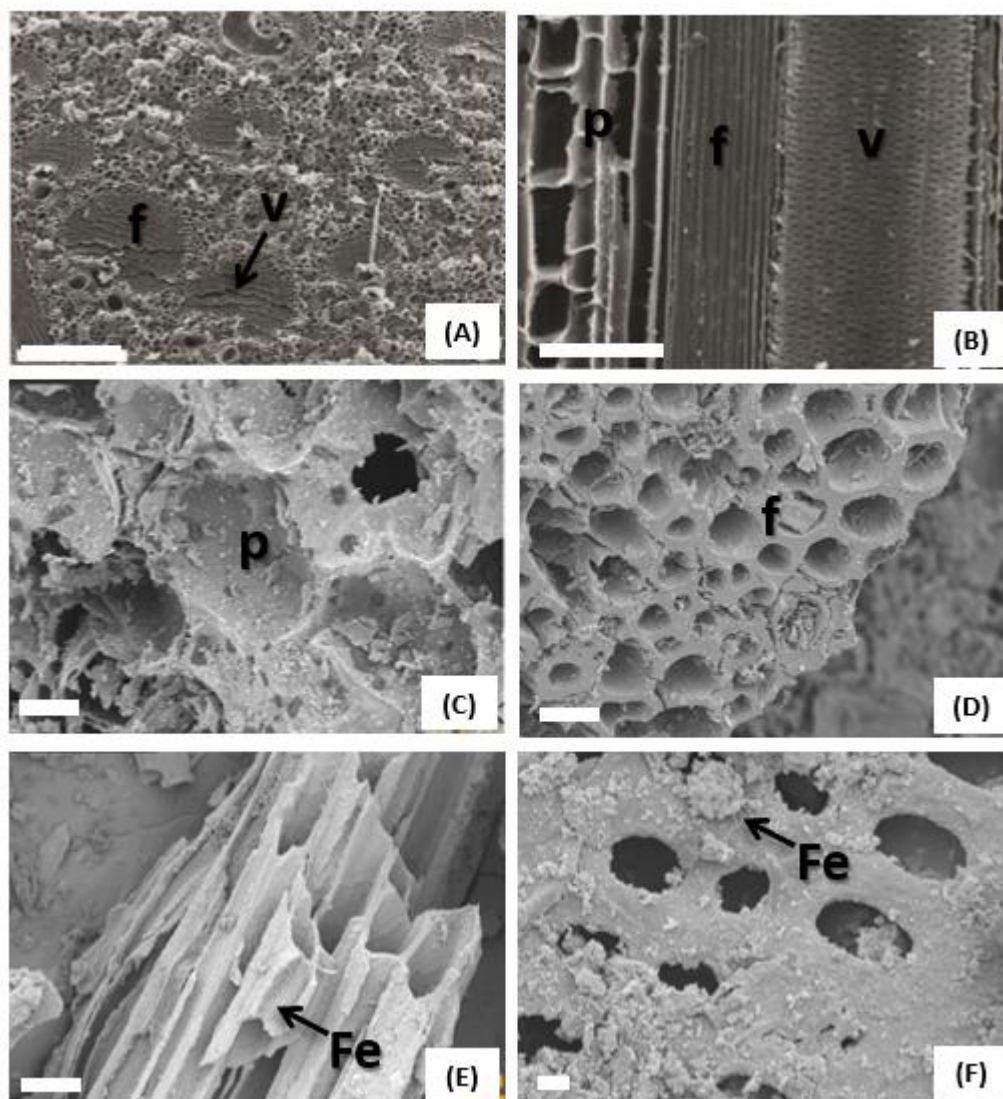
La anatomía de las cañas se observa en el corte transversal de la Figura 2.1. En la sección completa, se aprecian los haces vasculares, reforzados con casquetes de esclerénquima y rodeados de tejido parenquimático. Su tamaño incrementa hacia el centro hueco de la caña (Fig. 2.1: B). En los haces vasculares se diferencian los dos grandes vasos de metaxilema, vasos del protoxilema y el floema (Fig. 2.1.: C-D). Desde el punto de vista de la rigidez, el elemento más importante de los haces vasculares son sus fibras, las cuales constituyen alrededor del 40 % del tejido esclerenquimático de la caña (Mannan *et al.*, 2017). Los haces vasculares periféricos son más pequeños, densamente dispuestos, con mayor proporción de fibras floemáticas y xilemáticas y menor proporción de parénquima (Fig. 2.1: C). Hacia el interior de la caña incrementa la proporción de parénquima entre los haces vasculares transicionales y centrales (Fig. 2.1.: D-E). La rigidez de la estructura anatómica de las cañas combina una elevada proporción de fibras y parénquima, la cual colabora en la transferencia de carga entre las fibras con el cizallamiento (Jäger & Fratzl, 2000).



**Fig. 2.1.** Anatomía de las cañas. A, Fragmento de caña de *G. chacoensis*; B, corte transversal de la caña, sección completa; C-D, haces vasculares en transcorte: C, periféricos D, transicionales, E, centrales. *Referencias:* e, esclerénquima, ep, epidermis, fl, floema, l, lumen de la caña, mx, metaxilema, p, parénquima, px, protoxilema. Escalas: A: 4 cm; B: 200 µm; C-E: 100 µm.

La micromorfología de la superficie de las cañas en corte transversal y longitudinal, así como la de los biocarbonos resultantes, se muestra en la Fig. 2.2. La microfotografía de la caña en corte transversal permite observar la estructura típica de tallo atactostela, es decir con sus haces vasculares dispersos (Fig. 2.2: A). Además, en el transcorte se observan grandes casquetes de fibras asociados al xilema primario. En el corte longitudinal de la caña (Fig. 2.2: B) se pueden identificar fibras de esclerénquima, tejidos parenquimático y vasculares (específicamente vasos de metaxilema). La estructura anatómica de las cañas se mantiene luego de la pirólisis, con clara distinción de los tejidos en las 4 muestras de biocarbón. Se identifican macroporos (~ 1–10 µm) en las células de parénquima (Fig. 2.2: C), en los lúmenes de las fibras de esclerénquima expuestos en sección transversal y

longitudinal (Fig. 2.2: D-E, respectivamente), y en los vasos del xilema (Fig. 2.2: F). Las nanopartículas de magnetita y sus clústeres se dispersan completamente sobre las superficies de BC-Fe (Fig. 2.2: E), y BCA-Fe (Fig. 2.2: F).



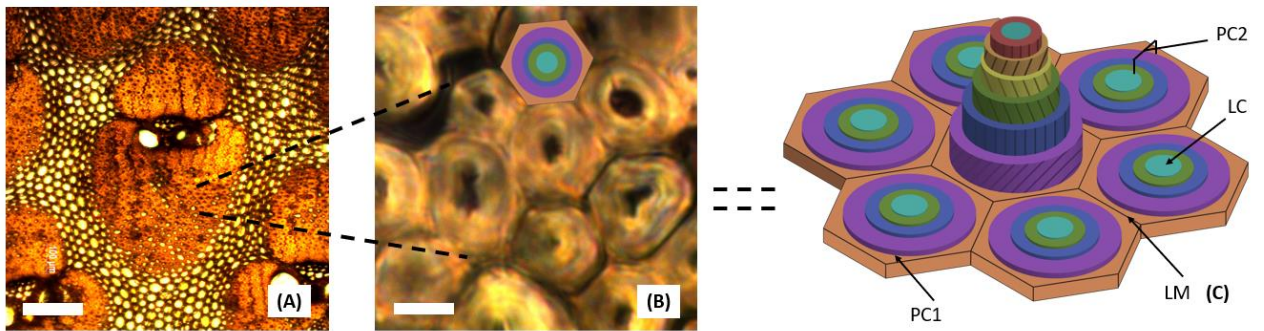
**Fig. 2.2.** Microfotografías de cortes de las cañas de *Guadua chacoensis*, y de las cuatro especies de biocarbones, tomadas con MEB. A, tallo, corte transversal; B, tallo, corte longitudinal; C, BC, detalle de células parenquimáticas; D, BCA, detalle de casquete de fibras de esclerénquima en sección transversal; E, BC-Fe, detalle de casquete de fibras de



esclerénquima impregnado con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en vista lateral; F, BCA-Fe, detalle de la pared interna de un vaso de xilema impregnado con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Referencias:* f, fibras de esclerénquima; p, parénquima; v, tejidos vasculares; Fe, clúster de nanopartículas de óxidos de hierro. Escalas: A-B: 100  $\mu\text{m}$ ; C-F: 10  $\mu\text{m}$ ; G: 1  $\mu\text{m}$ .

El conocimiento de la porosidad de la superficie del biocarbón ayuda a comprender los factores que mejoran la remoción de arsénico. En la Cuadro 2.1, se presentan datos de cálculos de superficies específicas y de diámetro promedio de los poros, determinados mediante la técnica BET. En relación con la superficie específica y el diámetro promedio de los poros (Fig. 2.2) se observa que la superficie de BC aumenta drásticamente luego de la activación, pasando de 6,7  $\text{m}^2/\text{g}$  (BC) a 1239,7  $\text{m}^2/\text{g}$  (BCA). La baja superficie específica del BC resultante, incluso a pesar de la alta temperatura de pirólisis (700  $^\circ\text{C}$ ), podría ser explicada por diversos motivos. En primer lugar, tras haber realizado mediciones de la microestructura de las fibras de *Guadua angustifolia* (especie afín a *G. chacoensis*) Osorio *et al.* (2018), concluyeron que las mismas se encuentran alineadas y bien adheridas al material de la matriz, sin deslizamiento ni desprendimiento de la interfaz. Esto favorece sus propiedades mecánicas y, por añadidura, el desarrollo de microporosidad. Al mismo tiempo, tanto las células parenquimáticas como las fibras poseen paredes celulares polilameladas (*i.e.*, numerosas capas con distinto ángulo de deposición de pared celular secundaria, donde cada capa se compone de microfibrillas de celulosa con ligninas entrecruzadas), la cual mantiene la estructura de las cañas tras la pirólisis y evita el colapso del material (Fig. 2.3; Jazi *et al.*, 2019; Liese, 1998). A la vez, los depósitos sucesivos y entrecruzados de pared celular secundaria hacia el interior de las células hacen que las fibras posean un lumen celular reducido que representan microporos resistentes frente a un

proceso térmico (Fig. 2.3: B-C). Por último, la presencia de sílice intracelular en la estructura de las fibras contribuye a su resistencia (McNaughton & Tarrants, 1983) y, tras la pirólisis, favorecería el mantenimiento de la estructura. Tanto la sílice como la base carbonosa de las fibras compactas, polilameladas, con un reducido lumen celular, permanecen tras la pirólisis.



**Fig. 2.3.** A, Haz vascular en transcorte; B, Detalle de un grupo de fibras de esclerénquima; C, Representación esquemática del grupo de fibras de esclerénquima, mostrando un detalle de la estructura polilamelada de la pared celular secundaria de una de las fibras. *Referencias:* PC1, pared celular primaria; PC2, pared celular secundaria; LM, laminilla media; LC, lumen celular. Escalas: A: 100  $\mu\text{m}$ , B: 10  $\mu\text{m}$ .

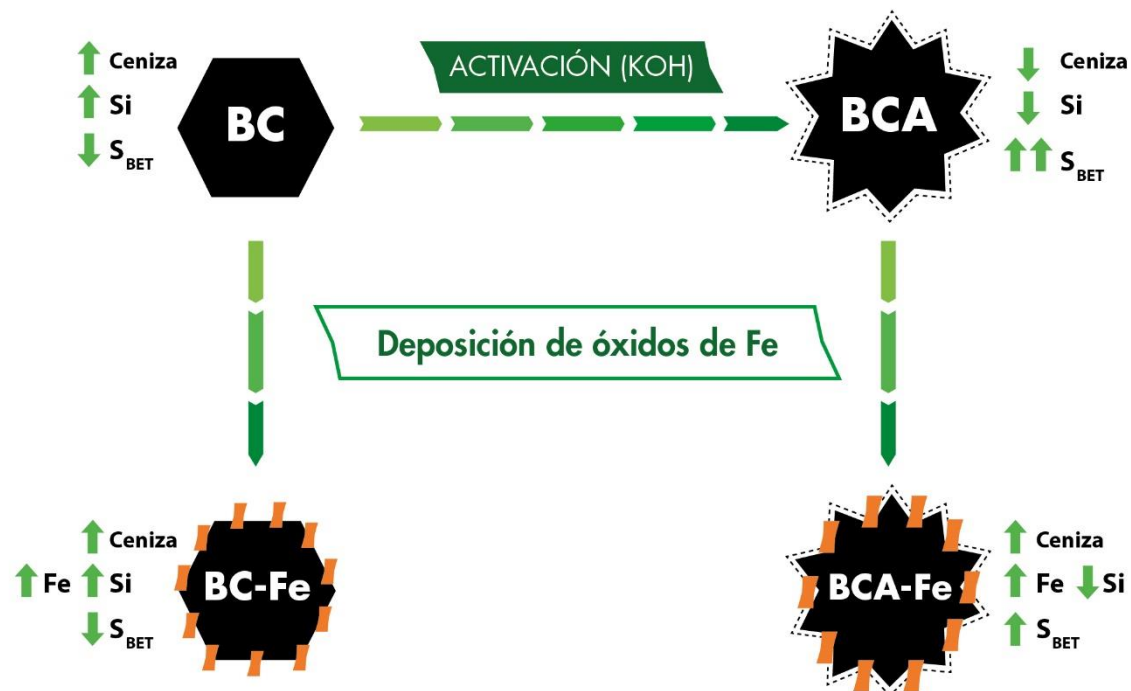
**Cuadro 2.1.** Superficie específica (SBET), diámetro promedio de poros, análisis elemental y relaciones atómicas O/C, H/C en los cuatro adsorbentes.<sup>a</sup>

Elementos constitutivos	Ceniza (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O <sup>a</sup> (%)	Fe (%)	O/C	H/C	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro promedio de poros (Å)
<b>BC</b>	34	33,57	1,01	0,94	0,06	30,42	0,09	0,91	0,03	6,7	11
<b>BCA</b>	11	40,98	2,03	0,61	0	45,99	0,08	1,12	0,05	1240	12,1
<b>BC-Fe</b>	67,4	16,09	0,86	0,57	0,4	15,25	17,9	0,95	0,05	28,9	9,7
<b>BCA-Fe</b>	47,2	10,62	0,57	0,38	0	41,23	18,7	3,88	0,05	482,4	13,4

<sup>a</sup> Los valores elementales informados son promedios de tres mediciones. El error estándar no superó el 5 %. Los contenidos de oxígeno se estimaron por diferencia: O % = 100 - (C + H + N + S + ceniza).

El desarrollo de microporosidad en BC y el mantenimiento de la estructura anatómica por el refuerzo del Si, sumado a la activación química con KOH, desarrolló áreas de superficie específica alta (~ 185 veces mayor que BC). Este proceso promueve la intercalación del potasio en el material carbonoso y la consecuente exposición a altas temperaturas genera explosiones de vapor (Lillo-Ródenas *et al.*, 2003; Zhu *et al.*, 2018). El mantenimiento de la estructura anatómica de las cañas evita la aglutinación de poros y colabora, a su vez, con el desarrollo de microporosidad. La deposición de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aumentó la superficie específica de BC (~ 4 veces), mientras que disminuyó la superficie específica de BCA (~ 2.5 veces). Tal como se representa en la Fig. 2.4., la dispersión de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Ø 10-25 nm, según mediciones con MEB de alta resolución) y sus agregados

sobre BC, incrementa la superficie de BC-Fe. Esto también fue observado por Karunanayake *et al.* (2019) y Bombuwala Dewage *et al.* (2018) al depositar nanopartículas de óxido de Fe sobre biocarbones a base de madera de Abeto de Douglas (Gimnosperma). Por el contrario, el depósito de nanopartículas sobre el BCA, bloquea gran parte de sus microporos, lo que explicaría la disminución en la superficie específica de BCA-Fe. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Deliyanni *et al.* (2013); Karunanayake *et al.* (2017) en carbones activados a base de madera suministrados por MeadWestvaco y Acros Organics-(7440-44-0), respectivamente, e impregnados con nanopartículas de óxidos de Fe. El diámetro promedio de los poros fue de 11; 12,1; 9,7; y 13,4 Angstrom para BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe, respectivamente. Los adsorbentes activados desarrollaron un diámetro promedio de los poros de 2,4 A, es decir, un diámetro mayor que en los biocarbones no activados. Durante la activación química los macro y mesoporos preexistentes en el material precursor (BC) se agrandan como producto de la intercalación de potasio y la explosión de vapor.



**Fig. 2.4.** Representación esquemática del efecto de la activación química y la deposición de nanopartículas sobre BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe.

Los porcentajes mayores de C y O en BCA resultaron en un mayor O/C que BC (Cuadro 2.1). Tras la activación con KOH se desarrolló una microporosidad sustancial a expensas de la pérdida de C (*i.e.*, eliminado por oxidación del carbono por parte del KOH). Esto deja grupos oxigenados recubriendo los nuevos poros. El % de C y H en BC-Fe y BCA-Fe es significativamente más bajo que en BC y BCA, debido a que las superficies están impregnadas con nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esto se visualiza en el considerable aumento del % de Fe en los biocarbonos impregnados.

El porcentaje de cenizas depende del adsorbente utilizado [BCA (11 %) < BC (34 %) < BC-Fe (67,4 %) < BCA-Fe (47,2 %)]. El mayor % de BC se relaciona con el perfil

pirolítico utilizado, y un 33 % de su composición corresponde a sílice (Cuadro 2.2). Estos datos se condicen con las cantidades de sílice informadas en otras especies de bambúes leñosos (Collin *et al.*, 2011; Fu, 2007). El % de Si en cañas de especies de bambúes de los géneros *Phyllostachys* Siebold & Zucc., *Pseudosasa* Makino ex Nakai, *Bambusa* Schreb., *Dendrocalamus* Nees y *Gigantochloa* Kurz ex Munro, varía entre <5 a 102 mg/g (Collin *et al.*, 2011). Tras la activación, el alto desarrollo de la superficie específica incrementa a su vez el diámetro de los poros. Esto, sumado a los lavados con HCl, disminuyó el componente de cenizas de BCA (11 %). Este fenómeno también fue observado en la activación química con KOH de biocarbones a base de cáscaras de arroz (Li *et al.*, 2016), como también de residuos carbonosos provenientes de plantas de producción de energía eléctrica por quema de carbón (Wu *et al.*, 2010). La activación reduce las especies metálicas en las formas de Ca, Mg, K y óxidos e hidróxidos de Na, por lo tanto, BCA exhibe mayor % C y menor porcentaje de cenizas que BC. Las mismas son mayoritariamente responsables del elevado contenido de cenizas en BC-Fe y BCA-Fe (Cuadro 2.1). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Karunanayake *et al.* (2019) y Wathudura *et al.* (2020) en especies de biocarbones y biocarbones magnéticos a base de madera de Abeto Douglas y cáscara de coco, respectivamente. El gran contenido de cenizas en BC-Fe (67,4 %) y BCA-Fe (47,2 %) está mayoritariamente representado por estos depósitos.

**Cuadro 2.2.** Análisis elemental de la ceniza de BC.

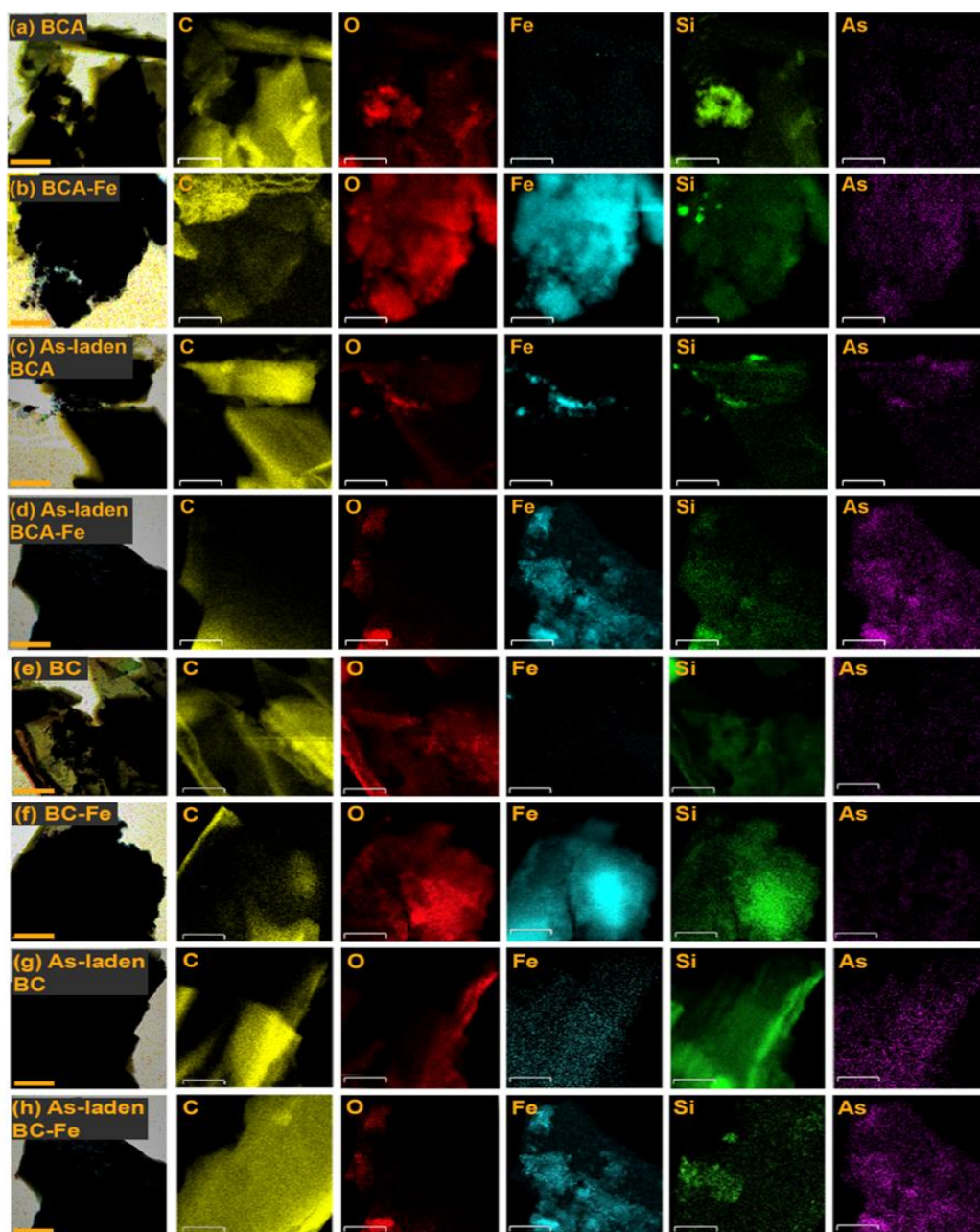
Elemento	Ca	Mg	Fe	Mn	K	Na	Ba	Sr	Ti	Ni	Pb	Si <sup>a</sup>
%	0,173	0,257	0,032	0,01	3,817	0,406	<0,10	<0,10	<0,10	0,001	0,001	33,5

<sup>a</sup>Si y otros elementos inorgánicos insolubles en ácido nítrico.

La distribución de algunos elementos constitutivos de los biocarbonos (*i.e.*, C, O, Fe y Si; Cuadro 2.1) también se puede analizar mediante TEM-EDS, donde la proporción de cada elemento se asocia con su intensidad en la coloración (Fig. 2.5). A pesar de no ser un método cuantitativo, permite ubicar la distribución de los elementos sobre el material. Las distribuciones elementales TEM-EDS observadas en BCA (Fig. 2.5: a) y BC (Fig. 2.5: e) versus las de los adsorbentes BCA-Fe (Fig. 2.5: b) y BC-Fe (Fig. 2.5: f) confirman la impregnación con óxidos de hierro. Luego de que las muestras BC, BC-Fe, BCA y BCA-Fe se pusieron en contacto con As(V), se revela su presencia en superficie (Fig. 2.5: a-h, ver columna de As). La superposición de los mapas de distribución elemental de Fe, O y As (Fig. 2.5: g, h) revelan que el As fue quimisorbido preferentemente sobre el óxido de hierro, así como en algunas regiones de BC y BC-Fe que contienen sílice. Esto implica que la sílice contribuye con la sorción de As. Este resultado concuerda con lo informado por Zeng (2003) donde pese a la baja proporción (6,8 %), se comprueba la adsorción de As(V) por SiO<sub>2</sub> a pH 7. Al mismo tiempo, durante la deposición de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a pH 10, se restauran los grupos oxhidrilos ligados a la sílice (Si-OH), que podrían haberse perdido durante la pirólisis. En concordancia, Zeng (2003) sostiene que el contacto de Si(OH)<sub>4</sub> con -FeOOH, genera polimerización, la cual es responsable de la formación de complejos superficiales entre Si y Fe. Durante la activación de BC a BCA con KOH a 700 °C, la formación de silicatos en las partículas de sílice es también posible (Pokrovski *et al.*, 2003). El mapeo de distribución elemental TEM-EDS tras el contacto con BCA y BCA-Fe también confirmó la presencia de As quimisorbido (Fig. 2.5: c, d). Las cuantificaciones elementales realizadas en base a los espectros EDS de cada biocarbón, antes y después del contacto con arsénico,

se presentan en la Cuadro 2.3. Las mismas son consistentes con los resultados del análisis elemental (Cuadro 2.1).

**Fig. 2.5.** Mapas de distribución elemental TEM-EDS de C, O, Fe, Si y As para cada especie de biocarbón y sus análogos, tras contacto con As(V). Escalas: 2,5  $\mu\text{m}$ .

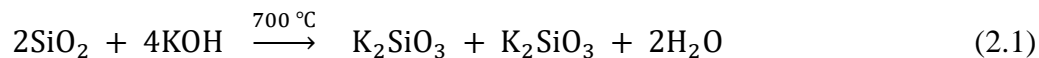




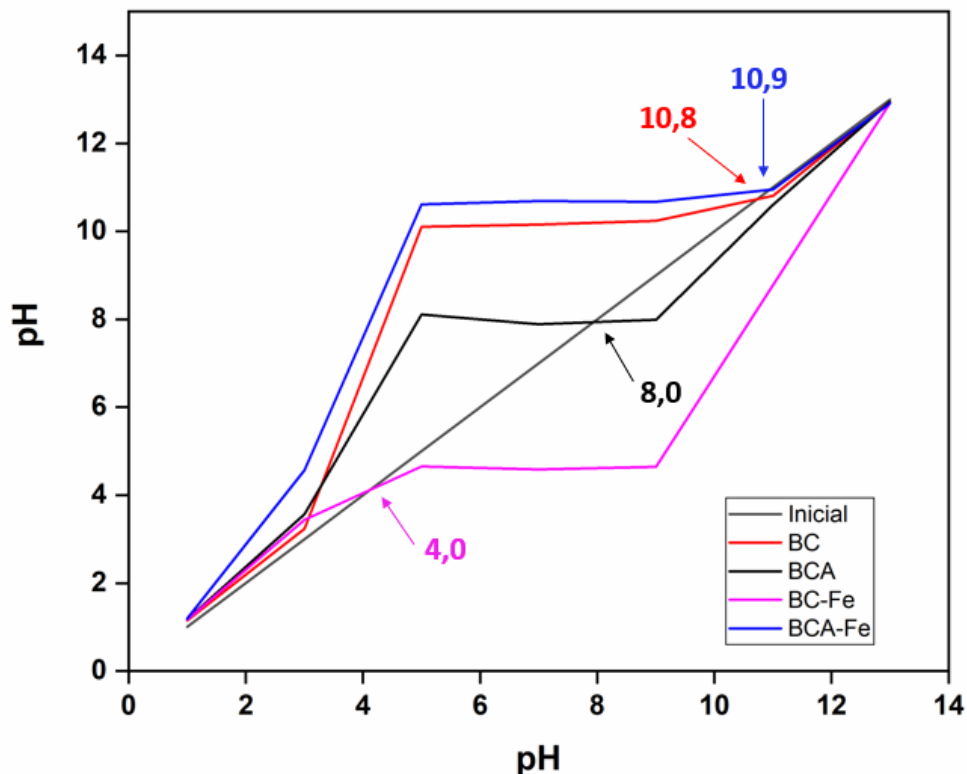
**Cuadro 2.3.** Cuantificaciones elementales (% peso) mediante la técnica TEM-EDS para BC, BCA, BC-Fe, BCA-Fe y sus análogos, tras contacto con arsénico.

	<b>BC</b>	<b>BCA</b>	<b>BC-Fe</b>	<b>BCA-Fe</b>	<b>BC + As</b>	<b>BCA+As</b>	<b>BC-Fe + As</b>	<b>BCA-Fe + As</b>
<b>C</b>	71,9	89,8	3,7	9,7	49,8	96,3	91,6	32,6
<b>O</b>	10,8	5	12,6	25	9,4	3,1	4,9	3,9
<b>Si</b>	16,6	4,7	1,4	2,3	39,4	0,3	0,7	2,3
<b>Fe</b>	-	-	79,1	62,1	0,2	-	2	57
<b>S</b>	0,4	0,2	3,1	0,6	0,7	0,1	0,3	0,4
<b>Mg</b>	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	-	-	-
<b>P</b>	-	0,2	-	-	-	-	-	-
<b>As</b>	-	-	-	-	-	-	0,3	3,6

Tras haber realizado un análisis exhaustivo de la composición elemental, es preciso llevar a cabo el estudio de la composición superficial de los adsorbentes. Esto permite comprender y predecir el comportamiento de las posibles interacciones biocarbones/arsénico (adsorbente/adsorbato). Los puntos de carga cero (PZC) para BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe fueron 10,8, 8,0, 4,0 y 10,9, respectivamente (Fig. 2.6). El PZC básico de BC refleja la presencia de óxidos y carbonatos (*i.e.*, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) formados durante la pirólisis de la caña, tal como describe Karunanayake *et al.* (2019). Tras la activación química de BC con KOH, el PZC de BCA disminuye a 8,0. La alta porosidad producto de la pérdida de masa, seguida de sucesivos lavados, eliminó óxidos básicos, hidróxidos y algunos carbonatos de BCA. Al mismo tiempo, expuso superficies que contenían fenólicos y otros grupos oxigenados. Tras la activación con KOH, la sílice presente en BC pasa a formar complejos de silicato acuosos Eq. (2.1). Este resultado, guarda relación con los compuestos detectados por Pokrovski *et al.* (2003). Los silicatos tienen un pKa = 9,91 ± 0,04 que contribuyen a la superficie básica de BCA y BCA-Fe.



El PZC neto del BC-Fe es más ácido que el del BCA-Fe (4,0 y 10,9, respectivamente). Los hidroxilos en el óxido de hierro depositado (magnetita  $\text{pK}_a = 5,6$ ) contribuyen a una deriva ácida del PZC. Además, durante la precipitación de la magnetita se producen grupos carboxilo en la superficie de BC-Fe, producto de la oxidación de la superficie carbonada de BC  $\text{Fe}^{3+} / \text{O}_2$  (Borah *et al.*, 2009; Han *et al.*, 2015). Los gráficos (AR)-XPS de BC-Fe C1s y O1 refuerzan este supuesto (datos no mostrados, presentes en el material suplementario de Alchouron *et al.*, 2020). Finalmente, la hidroxilación de las superficies de sílice durante la deposición de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (> 24 h a pH 10) restauró los grupos Si-OH que podrían haberse deshidratado durante la formación de biocarbón a 700 °C. Estos grupos Si-OH son ácidos ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 1,5-3,0$ ) (Anderson & Benjamin, 1985; Parks, 1965) y, por lo tanto, reducirán el PZC neto. Todos estos factores disminuyen el PZC neto de BC-Fe a un pH ácido (4,0). La razón de que el PZC de BCA-Fe sea mucho más básico (10,9), es la conversión de su superficie expuesta de sílice ácida a silicatos fuertemente básicos, durante la activación con KOH a 700 °C. Al haber pasado a un pH básico, los oxhidrilos del Si se transformaron en silicatos. Se pierde la acidez proveniente de los grupos oxhidrilos, por conversión del Si-OH a silicatos. Sumado a esto, la alta porosidad de BCA expone mucha más superficie de sílice durante la activación, lo que se corresponde con mayor cantidad de superficies básicas de silicato.



**Fig. 2.6.** Gráficos para obtención de pHPZC.

La Figura 2.7 A y B compara los difractogramas obtenidos por DRX de BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe manteniendo la misma escala CPS antes y después de la sorción de arseniato. Mediante esta técnica analítica es posible determinar los compuestos químicos presentes en superficie e identificar las fases cristalinas de los materiales adsorbentes. La señal ancha a  $2\theta = 22,7^\circ$  para BC y BCA son difracciones de la conversión de la estructura cristalina de lignina-celulosa a una estructura más carbonosa tras la pirólisis (Regmi *et al.*, 2012). Dicha señal desaparece casi por completo después de la deposición de óxido de hierro donde la superficie carbonada está parcialmente cubierta ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ). Los espectros de los biocarbones no activados (BC, BC-Fe) muestran señales químicas referidas a las

diferentes especies químicas del silicio. El pico en  $2\theta = 21,5^\circ$  (002) tanto en BC-Fe como en el BC-Fe que tomó contacto con As se atribuye a  $\text{SiO}_2$ . La detección de  $\text{SiO}_2$  en BC y BCA es dificultosa ya que ocurre dentro de la amplia región carbonosa amorfa (Xiao *et al.*, 2014; Zeng, 2003) y debido a la formación de silicatos en BCA. Tras la deposición de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en BC se detectan picos [ $2\theta = 41,1^\circ$  (211);  $38,2^\circ$  (210);  $34,2^\circ$  (040)] correspondientes a compuestos Fe-O-Si en el DRX, los cuales se atribuyen a  $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$ . Se evidencia que BC-Fe puede formar compuestos de Fe-O-Si-OAs durante la adsorción de As, lo que conlleva a una mayor superficie apta para ligaduras con As y, por añadidura, mayores capacidades de adsorción de arseniato.

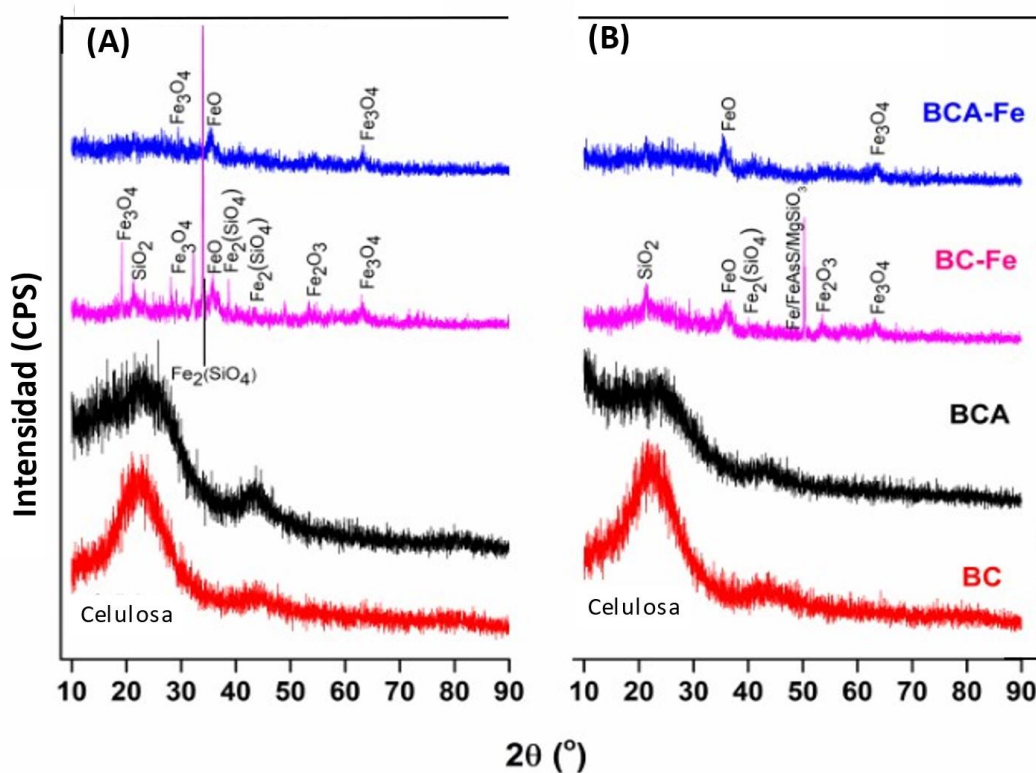
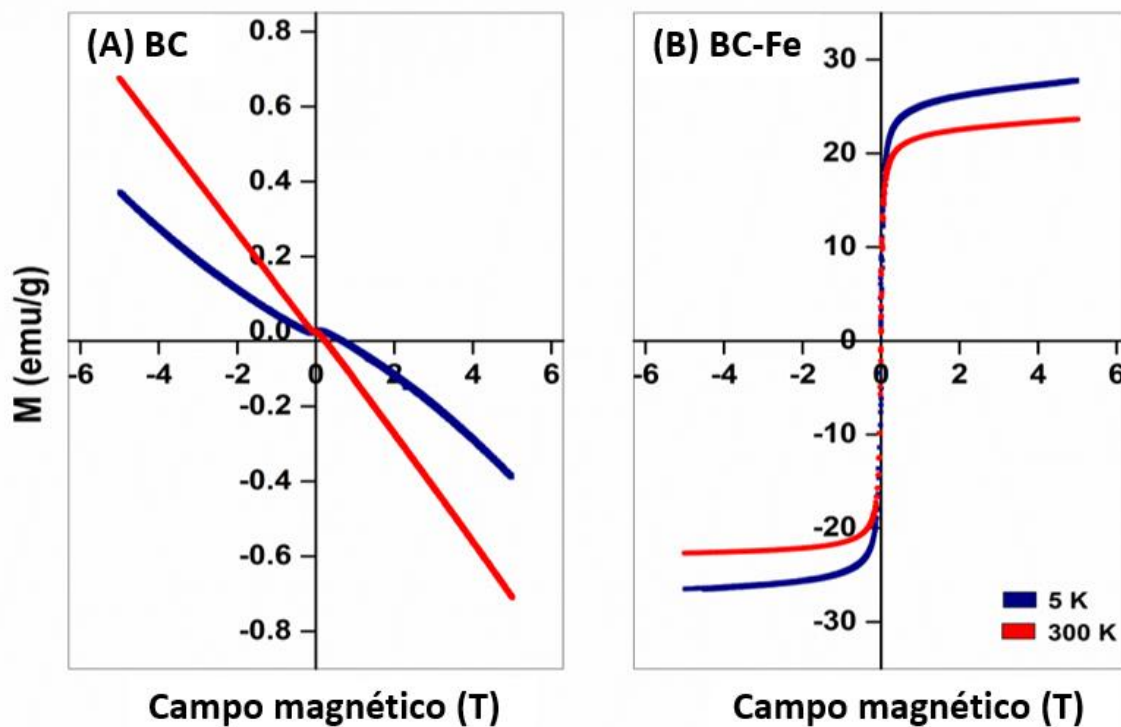


Fig.

2.7. Gráficos de difracción DRX para las especies de biocarbones. A-B, antes y después del contacto con As(V).

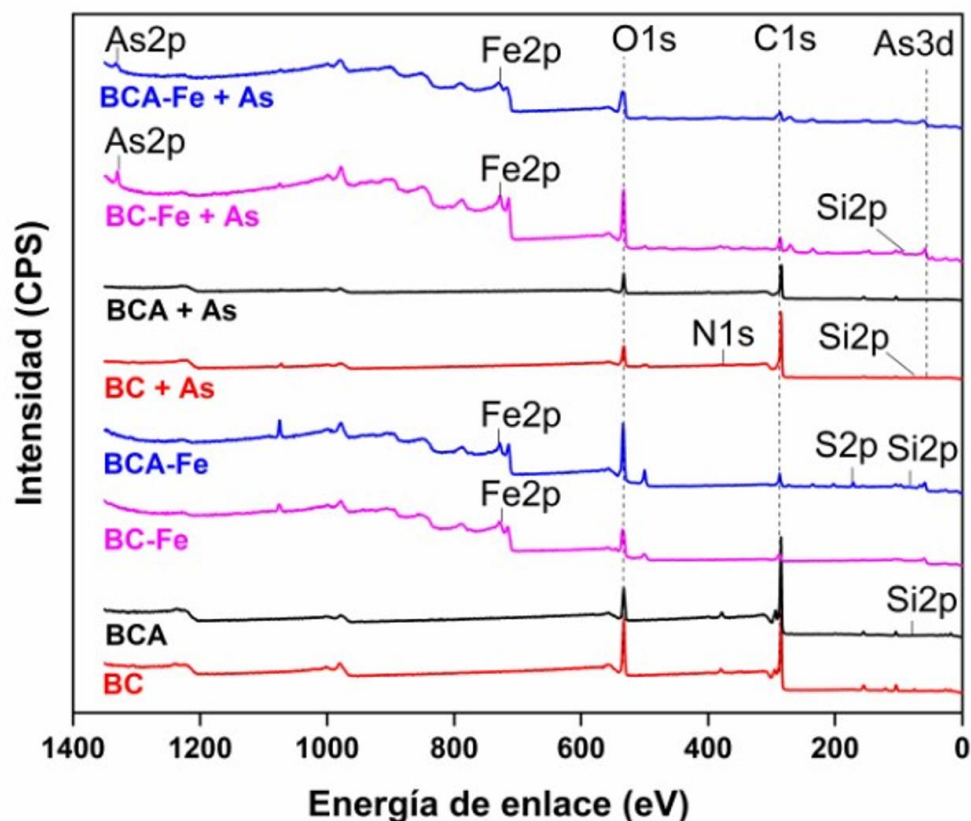
La mayoría de los picos DRX para BC-Fe y BCA-Fe se corresponden con los precipitados de partículas de óxidos de hierro. Las ubicaciones ( $2\theta$ ) e intensidades de difracción son consistentes con el patrón estándar para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [ $2\theta = 18,3^\circ$  (111);  $30,0^\circ$  (220);  $62,5^\circ$  (440)],  $\text{FeO}$  [ $2\theta = 35,9^\circ$  (111)] y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [ $2\theta = 53,7^\circ$  (422)]. Tras la sorción de As(V) no se observaron cambios significativos en los patrones de picos cristalográficos (Fig. 2.7: B). El arseniato se adsorbe preferentemente en la superficie de la magnetita. La región Fe-O-As no es cristalina y constituye una región delgada. Esto no provocará cambios en la estructura de la magnetita, en la posición de sus picos DRX o en sus intensidades. Sin embargo, tras la sorción de As por BC-Fe, se distingue un pico en  $2\theta = 50,2^\circ$  (101, -412, 23), el cual se podría corresponder con Fe elemental, arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) o  $\text{MgSiO}_3$ , respectivamente (Buerger, 1936; Ono *et al.*, 2010).

La Figura 2.8 muestra el momento magnético (M) para BC y BC-Fe tanto a 5 K como a 300 K. BC no presenta un momento magnético detectable (M) (Fig. 2.8). BC-Fe tiene valores M de 29 y 25 emu/ga a 5 K y a 300 K, respectivamente. Las magnitudes del momento magnético (M) son directamente proporcionales al tamaño de las nanopartículas superparamagnéticas (Sutens *et al.*, 2016). Se requieren métodos sintéticos capaces de ajustar las nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas por tamaño (Sutens *et al.*, 2016). La reducida dependencia de la temperatura de las propiedades magnéticas de BC-Fe permite que el adsorbente se remueva y recoja fácilmente con un imán en una amplia gama de temperaturas.



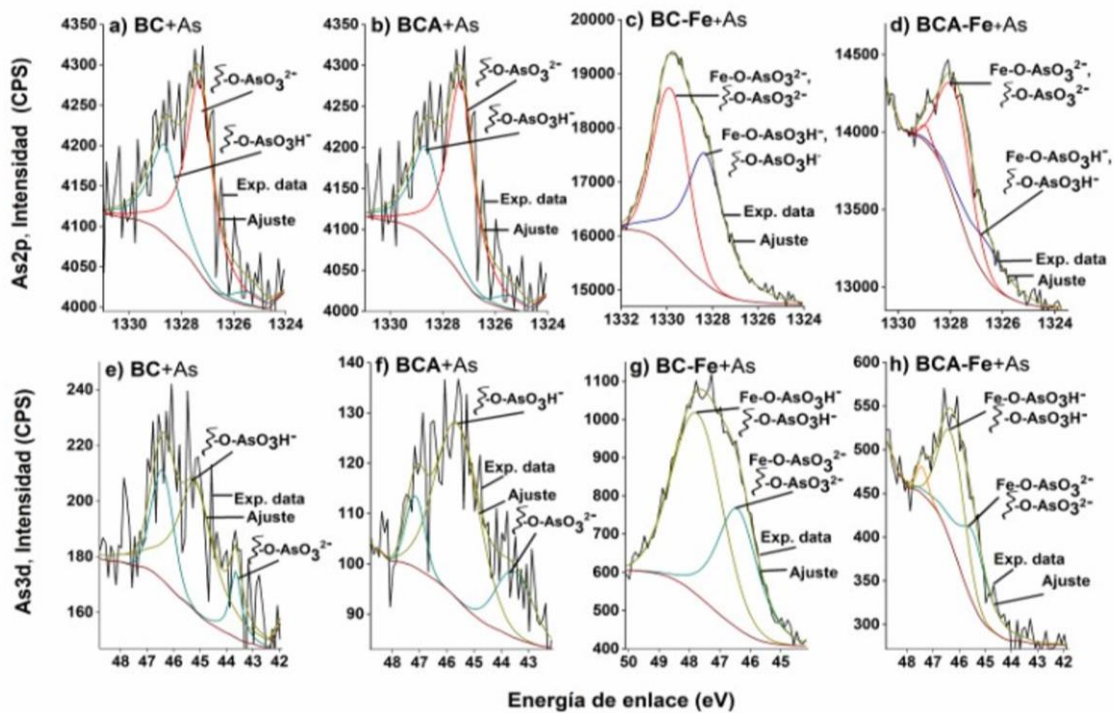
**Fig. 2.8.** Momentos magnéticos. A, BC. B, BC-Fe.

Se estableció la composición elemental de las regiones de la superficie adsorbente y los correspondientes estados de oxidación, tanto antes como después de la adsorción de As(V) mediante el análisis de los espectros de XPS. Los espectros de baja resolución (BR) de los cuatro biocarbones y sus análogos, luego del contacto con As(V), se ilustran en la Fig. 2.9. Los biocarbones muestran señales referidas a la presencia de Si y Fe en BC-Fe y BCA-Fe. Las señales a 44,9 y 1326,9 eV obtenidas de los biocarbones contactados con As(V) se deben a la eyección de electrones en los niveles de arseniato  $As3p$  y  $As3d$ , respectivamente.



**Fig. 2.9.** Espectros XPS de baja resolución para los biocarbones antes y después del contacto con arsénico (CPS-Counts per second).

La Figura 2.10 muestra el detalle de los espectros XPS de alta resolución, correspondientes a la zona donde resuelven los picos debidos a  $As2p$  y  $As3d$ . Estos picos se asignaron a complejos superficiales formados a partir de las dos especies protonadas de oxianiones ( $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$ ) que existen a pH 7. Para  $As2p$ , los picos envolventes presentes entre 1329,8-1327,8 eV y 1328,3-1326,6 eV pertenecen a la superficie unida a  $Fe - O - AsO_3H^-$  (o sus análogos bidentados) y  $Fe - O - AsO_3^{2-}$ , respectivamente. A la vez para  $As3d$ , los picos envolventes presentes entre 47,7-45,2 eV y 46,5-45,5 eV corresponden a  $Fe - O - AsO_3H^-$  (o sus análogos bidentados),  $Fe - O - AsO_3^{2-}$ , respectivamente (Cuadro 2.4).



**Fig. 2.10.** Espectros XPS de alta resolución (AR) para los biocarbones después del contacto con arsénico (CPS-Counts per second).



**Cuadro 2.4.** Datos provenientes de los espectros de alta resolución (AR)-XPS As2p y As3d para BC, BCA, BC-Fe, BCA-Fe, tras el contacto con As(V)<sup>a</sup>

Pico/estado químico en (AR)-XPS As(V)2p y As(V)3d		BC + As	BCA + As	BC-Fe + As	BCA- Fe + As	
As2p	Fe-O-AsO <sub>3</sub> H <sup>-</sup> o el análogo bidentado (H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	Energía de enlace (eV)	1328,7	1328,7	1329,8	1327,8
		Porcentajes atómicos (%)	0,2	0,3	1,0	0,3
		FWHM* (eV)	1,5	1,6	1,8	1,4
	Fe-O-AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> o el análogo (HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Energía de enlace (eV)	1327,4	1327,4	1328,3	1326,6
		Porcentajes atómicos (%)	0,3	0,4	1,0	0,2
		FWHM* (eV)	1,4	1,3	2,0	1,9
As3d	Fe-O-AsO <sub>3</sub> H <sup>-</sup> o el análogo bidentado (H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	Energía de enlace (eV)	45,2	45,6	47,7	46,3
		Porcentajes atómicos (%)	0,1	0,1	1,0	0,3
		FWHM* (eV)	1,7	1,9	1,9	1,2
	Fe-O-AsO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> o análogo (HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Energía de enlace (eV)	43,7	43,5	46,4	45,5
		Porcentajes atómicos (%)	0,1	0,1	0,6	0,2
		FWHM* (eV)	0,8	1,5	1,6	1,3

<sup>a</sup> Los valores de energía de enlace se estimaron con un error máximo de  $\pm 0,05$  eV en el

ajuste de la curva. \*FWHM: *Full widths at half maximum*.

### 2.3. Conclusiones parciales

- El análisis bibliográfico mostró que en la mayoría de las investigaciones se trabajó con materiales que provienen de especies no identificadas taxonómicamente, o bien, con mezclas de proporciones y composición no definida. Se cuestiona la repetibilidad y posibilidad de escalado de estos biocarbonos. En esta tesis se trabajó con una especie identificada taxonómicamente y se brindaron precisiones del material seleccionado.

- La micromorfología de las cañas de *G. chacoensis* se conservó en los biocarbones, tras el proceso de pirólisis. La presencia de sílice en las cañas, sumada a la estructura polilamelada de las paredes celulares secundarias y la intercalación de K a 700 °C (activación química) generó un aumento drástico en la superficie de BCA (~ 185 veces mayor).
- La deposición de nanopartículas de hierro en el material mesoporoso (BC) o microporoso (BCA) moduló la superficie específica aumentando o disminuyendo, por bloqueo de microporos, respectivamente.
- La composición elemental de BC difiere en los 3 adsorbentes obtenidos (BCA, BC-Fe y BCA-Fe), debido a los procesos de activación química y co-precipitación de Fe. La elevada proporción de Si en BC y de Fe en BC-Fe y BCA-Fe son responsables de la alta proporción de cenizas.
- La independencia de la temperatura de las propiedades magnéticas de BC-Fe permite que éste se remueva de la solución mediante el uso de un imán, cubriendo una amplia gama de temperaturas.
- El Si modula el PZC de manera diferencial en cada adsorbente, tanto en la activación de BC con KOH como en el proceso de deposición de nanopartículas de Fe sobre BC y BCA.
- La técnica de co-precipitación de hierro logró impregnar los biocarbones con nanopartículas principalmente de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 10-25 nm diám.
- Los biocarbones sintetizados son materiales heterogéneos con dos, tres o cuatro potenciales fases adsorptivas (fase carbonosa, sílice, minerales como CaCO<sub>3</sub> y magnetita), capaces de interactuar con el medio.

- La fase impregnada con nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que determinan los oxhidrilos ligados al Fe en su superficie (*i.e.*, BC-Fe y BCA-Fe), servirá como sitio adsortivo adicional a las fases carbonosas y las silicadas. En consecuencia, aumenta la superficie para interacciones electrostáticas, pudiendo generar uniones más fuertes con As.
- Las características mencionadas influyen en el comportamiento de los biocarbones como adsorbentes de arsénico en medios acuosos.

### Capítulo 3: Ensayos de adsorción de arsénico, 1<sup>er</sup> *screening* troncal



Los resultados de este capítulo forman parte de la siguiente publicación: **Alchouron, J., C.** Navarathna, H. D. Chludil, N. B. Dewage, F. Perez, E. B. Hassan, C. U. Pittman Jr., A. S. Vega & T. E. Mlsna. 2020. Assessing South American *Guadua chacoensis* bamboo biochar and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle dispersed analogues for aqueous arsenic(V) remediation. *Science of the Total Environment* 706, 135943

## Introducción

En los últimos años, resulta de interés primordial el hallazgo de materiales adsorbentes de bajo costo que resulten útiles en el tratamiento de aguas con concentraciones de As superiores a las aconsejadas por la OMS (Litter *et al.*, 2010). Con este fin, es necesario comprender el comportamiento del adsorbente en presencia del contaminante (*i.e.*, arsénico). En este tipo de soluciones acuosas monocomposicionales (As-O-H<sub>2</sub>O) se limita la presencia de otros componentes químicos o biológicos, los cuales podrían interferir con la adsorción. De este modo, se focaliza en la interacción biocarbones/As. Para ello, se emplean soluciones de As con concentraciones superiores a las halladas en la naturaleza, con el fin de saturar las posibles interacciones adsorbente/adsorbato. Durante esta etapa, se estiman diversos parámetros operatorios relacionados con el tamaño de partículas de biocarbón, concentración inicial de As, pH óptimo de la solución y tiempo y temperatura de contacto adsorbente/adsorbato.

La superficie funcional de los materiales adsorbentes y la especiación del arseniato varían con el pH de la solución (Mohan & Pittman, 2007), regulando las interacciones adsorbente/adsorbato (Fig. 1.2). En algunos complejos multifásicos, tales como biocarbón a base de neumáticos (Mouzourakis *et al.*, 2017), biocarbón/Al a base de Tetra Pak (Ding *et al.*, 2018), perlas de alginato impregnadas de óxido de hierro (Sigdel *et al.*, 2016), dolomita carbonizada (Salameh *et al.*, 2015), entre otros, se ha informado la adsorción de As(V) en un rango de pH de 2 a 12. El pH de 5-9 cubre el rango de la mayoría de las aguas subterráneas naturalmente contaminadas con As (Bardach *et al.*, 2015; Singh *et al.*, 2015). En concordancia con lo expuesto en el capítulo 2, cada fase tiene su PZC local, lo cual influye en la adsorción total de contaminantes (Salameh *et al.*, 2015).

Los resultados experimentales sobre el capacidad de adsorción de solutos en equilibrio y la cinética de adsorción se describen mediante modelos o fórmulas empíricas (Simonin, 2016). El conocimiento de los adsorbentes frente a estas variables y la determinación de los parámetros de reacción son críticos para su optimización si se planea escalarlos (Simonin, 2016). Con este propósito, se emplean diferentes tipos de ecuaciones que representan cinéticas de reacción. La capacidad de una fórmula para ajustar datos experimentales como una función del tiempo no es suficiente para validar un mecanismo ya que existen otros factores (*i.e.*, la transferencia de masa, la difusión en película o la difusión intrapartícula) que aportan evidencias y deben ser explorados. Al mismo tiempo, la adsorción de arsénico en el equilibrio se puede analizar mediante diversos modelos. Entre ellos, los modelos de Langmuir (1918) y Freundlich (1906) son los más difundidos. El primero sugiere adsorción de monocapa sobre superficies homogéneas, mientras que el segundo se emplea para evaluar la adsorción multicapa basada en la sorción en superficies heterogéneas.

Otras variables, tales como la temperatura de contacto, la relación entre adsorbente/adsorbato (dosis de biocarbón) o el tamaño de partícula influyen sobre la capacidad adsortiva de los biocarbones y es posible analizarlas y/o parametrizarlas en aguas monocomposicionales. Por ejemplo, las capacidades de sorción de As(III) por parte del carbón activado a base de bismuto aumentó de 0,091 a 1,21 mg/g en temperaturas crecientes de 15 a 45 °C (Zhu *et al.*, 2016), confirmando una sorción endotérmica. Por otro lado, la naturaleza exotérmica y espontánea de la adsorción de As(III) se observó sobre carbonilla impregnada con Fe, disminuyendo de 20,3 a 9,9 mg/g cuando la temperatura se elevó de 20 a 40 °C (Ziati *et al.*, 2012). Verma and Singh (2019) compararon el

rendimiento de sorción de As(III) y As(V) de biocarbones sintetizados a base de diferentes especies de *Tectona* L. f. y *Lagerstroemia* L. Si bien los adsorbentes se sintetizaron siguiendo el mismo protocolo, el tamaño de partícula del biocarbón de *Tectona* fue mayor que el de *Lagerstroemia* (250-450 nm y 60-90 nm, respectivamente). Sin embargo, *Lagerstroemia* mostró menor capacidad de adsorción de As(III) y As(V).

En este capítulo se analiza comparativamente la capacidad de adsorción de arsénico de las cuatro especies de biocarbones en aguas monocomposicionales. Esto permitirá evaluar los mecanismos de los materiales desarrollados en la remoción de arsénico.

### **3.1. Metodología**

#### **3.1.1. Dependencia del pH en la adsorción**

En primer lugar, se analizó el efecto de la variación de pH (5, 7 y 9) de las soluciones contaminadas con As(V) sobre la capacidad adsorptiva de los biocarbones. Para cada uno de los pH, los adsorbentes (0,05 g) se agitaron (300 rpm) con 25 mL de solución de adsorbato [As(V) 10 mg/L] durante 120 min. Las soluciones se filtraron para determinar el arsénico remanente en solución. El ensayo se realizó por triplicado.

#### **3.1.2. Ensayos de cinética de adsorción**

Se analizó el efecto del tiempo de contacto adsorbente/adsorbato sobre la adsorción de As(V). Se agitaron (300 rpm) 0,05 g de adsorbente en 25 mL de solución de As(V) [10 mg/L] en intervalos de 0,5 a 300 min de tiempo de contacto. El ensayo se realizó por triplicado, a pH 7 y a 25 °C. A continuación, las soluciones se filtraron a distintos tiempos

con el fin de determinar el arsénico remanente. Los datos se ajustaron a modelos de cinética de pseudo-primero y pseudo-segundo órdenes (Cuadro 3.1).

**Cuadro 3.1.** Modelos de cinética de adsorción de pseudo-primero y segundo orden.

Modelo de cinética	Ecuación	Parámetros
De pseudo-primero orden	$\frac{dq_t}{dt} = K_1 * (q_e - q_t)$	$K_1$ : constante cinética de primer orden ( $\text{min}^{-1} \text{g mg}^{-1}$ ). $q_t$ : cantidad adsorbida en un tiempo $t$ (mg/g). $q_e$ : cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g).
De pseudo-segundo orden	$\frac{dq_t}{dt} = K_2 * (q_e - q_t)^2$	$K_2$ : constante cinética de segundo orden ( $\text{min}^{-1} \text{g mg}^{-1}$ ). $q_t$ : cantidad adsorbida en un tiempo $t$ (mg/g). $q_e$ : cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g).

### 3.1.3. Ensayos de isotermas de adsorción

Se evaluó el efecto de la variación de la concentración de As(V) [2,5 a 1000 mg/L] sobre la capacidad adsorptiva de los cuatro biocarbones, a tres temperaturas de contacto (5, 25 y 40 °C). Para ello se equilibró (300 rpm, 60 min) 0,05 g de cada adsorbato con 25 mL de cada una de las soluciones de As(V) a pH 7. El tiempo de equilibrio entre As(V) adsorbido y As(V) remanente en solución (60 min) se determinó mediante el ensayo de cinética de adsorción. Las tres temperaturas de contacto simulaban las estaciones del año (invierno, otoño/primavera y verano). Luego del equilibrio, se realizaron las filtraciones y se determinó el As(V) remanente en cada solución. Se graficaron las isotermas de adsorción ajustando a los modelos de Langmuir (1918) y Freundlich (1906).

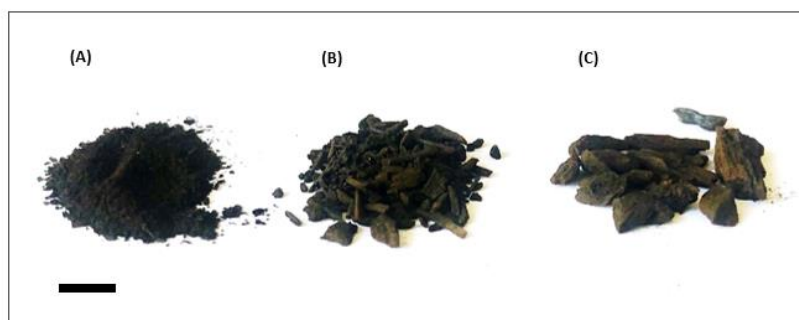


**Cuadro 3.2.** Modelos de isothermas de adsorción Langmuir y Freundlich.

Modelo de Isotherma	Ecuación	Parámetros
<b>Langmuir</b> (1918)	$q_e = \frac{Q^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$Q^0$ : capacidad de adsorción de monocapa (mg/g). $K_L$ : constante relacionada con la entalpía neta de adsorción ( $K_L \propto e^{-\Delta H/RT}$ ). $q_e$ : cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g). $C_e$ : concentración de equilibrio de solutos (mg/L).
<b>Freundlich</b> (1906)	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F$ : constante indicativa de la capacidad de adsorción relativa del adsorbente (mg/g). $1/n$ : constante indicativa de la intensidad de la adsorción. $q_e$ : cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g). $C_e$ : concentración de equilibrio de solutos (mg/L).

### 3.1.4. Efecto de la variación del tamaño de partícula sobre la remoción de As(V) a diferentes tiempos de contacto

Dados los resultados promisorios de BC-Fe en el tratamiento de aguas contaminadas con As(V), se decidió evaluar su comportamiento adsorbente en función del tamaño de partícula. Se seleccionaron rangos de 150-500, 501-2000 y 2001-15000  $\mu\text{m}$  (Fig. 3.1). Los ensayos se realizaron por triplicado en soluciones de As(V) de 300  $\mu\text{g/L}$  a 25  $^\circ\text{C}$ , pH 7, con agitación (200 rpm) y tiempos de contacto de 10-360 min.



**Fig. 3.1.** Rangos de tamaño de las partículas de BC-Fe. A, 150-500  $\mu\text{m}$ . B, 501-2000  $\mu\text{m}$ . C, 2001-15000  $\mu\text{m}$ . Escala: 1 mm.

### **3.1.5. Efecto de la variación de relación biocarbón/solución de As(V), a diferentes concentraciones y temperaturas de contacto**

Se evaluó el efecto de la variación en la relación biocarbón/solución de As(V) sobre la adsorción de arsénico por parte de BC-Fe (150-500  $\mu\text{m}$ ) a tres temperaturas de contacto (5, 25 y 40 °C). Las dosis de biocarbón variaron entre 0,1 y 5 g/L en 200 mL de soluciones de As(V) 300  $\mu\text{g/L}$ . Los ensayos se realizaron en botellas PET de 250 mL, por triplicado, pH 7, con agitación (200 rpm) hasta equilibrio (1 h).

### **3.1.6. Lixiviación de hierro de BC-Fe y BCA-Fe y precipitación de insolubles de Fe-As**

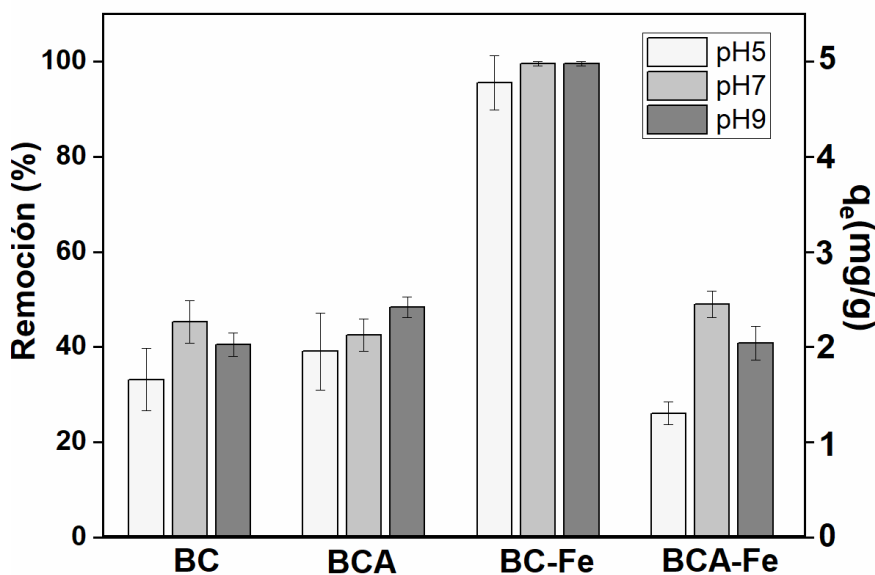
La lixiviación de hierro se investigó para justificar las altas capacidades adsorptivas de As(V) obtenidas por BC-Fe y BCA-Fe a 40 °C. Los adsorbentes se sumergieron por separado en tres concentraciones diferentes de arseniato acuoso (10, 500 y 1000 mg/L), a pH 5, 7 y 9, y a dos temperaturas de contacto (25 y 40 °C). Estos experimentos, emplearon 50 mg de cada adsorbente en 25 mL de solución acuosa a cada concentración, pH y temperatura, seguido de agitación a 200 rpm durante 3 h. Los contenidos de hierro en fase líquida se determinaron por AAS.

## **3.2. Resultados y discusión**

### **3.2.1. Dependencia del pH en la adsorción**

El efecto del pH sobre la adsorción de As(V) se evaluó a una concentración de 10 mg/L a pH 5, 7 y 9 (Fig. 3.2). En este rango, el arseniato domina en sus especies químicas

$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a pHs 5 y 9, respectivamente (Fig. 1.2). Ambas especies coexisten a pH 7, el pKa2 del arseniato es 6,94 (Katsoyiannis & Zouboulis, 2002). Empleando una relación de 0,5 mL de adsorbato/mg de adsorbente (25 mL de solución de 10 mg/L As(V) en contacto con 50 mg de biocarbón), las variaciones de pH no afectaron significativamente la adsorción de As(V) por BC, BCA y BC-Fe. Esta es una observación importante, dado que la contaminación natural de aguas subterráneas con arsénico varía entre  $\sim 0,001$  a 10 mg/L (Nordstrom, 2002).



**Fig. 3.2.** Efecto de la variación de pH en la remoción de As(V) por BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe.

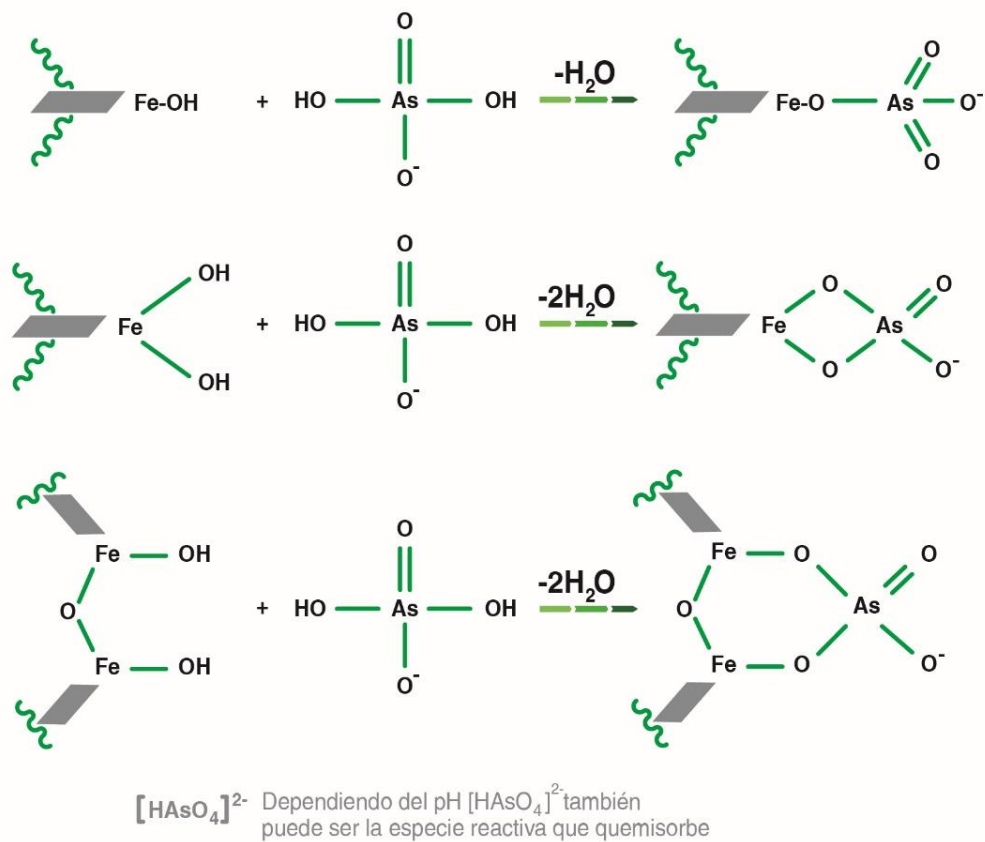
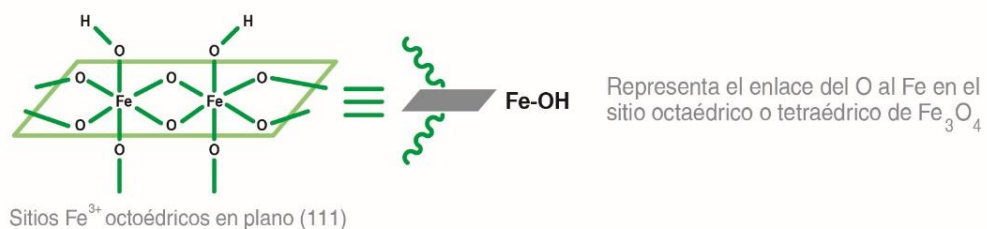
En las condiciones del ensayo, BC-Fe logró eliminar el  $98 \pm 2$  % de As(V) dentro del rango experimental de pH 5-9. A diferencia de BC-Fe, la eliminación de As(V) por BCA-Fe fue más sensible al pH y disminuyó significativamente ( $\sim 25$  %) a pH 5. Los biocarbones BC y BCA eliminaron el  $\sim 40$  % del As(V). A pHs ácidos, BC y BCA,

proporcionaron leves disminuciones en la adsorción, a pesar de que la superficie de los adsorbentes tiene más sitios con cargas netas positivas y los adsorbatos están cargados negativamente. Estos resultados indican que la adsorción no sólo debe interpretarse en términos electrostáticos para predecir las reacciones de quimisorción que causan la captación de As(V). Los biocarbones son adsorbentes multifásicos con 2-3 fases (*i.e.*, biocarbón, sílice/silicato y partículas de magnetita), capaces de remover arseniatos. Cada fase tiene su propio valor de PZC. Se desconoce la contribución relativa de cada fase sobre la adsorción, lo cual complica aún más las interpretaciones. Aquella fase donde las superficies se encuentran cargadas positivamente atraerá a los oxianiones y oxidianiones con más fuerza. A pH 5, BC-Fe (PZC = 4,0) tiene más sitios cargados positivamente que a pH 7 o 9. Por lo tanto, se habría esperado una disminución en el % de remoción de As(V) a pH 9. La sustancial sorción de As(V) en el rango de pH de 5-9 se atribuye a las reacciones de los oxianiones de As(V) cargados negativamente con nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (pKa = 5,6) y con la porción de superficie de biocarbón de estos adsorbentes multifásicos (BC PZC = 10,8). Las superficies de sílice y silicato también pueden contribuir.

Otros trabajos realizados en adsorción de contaminantes por biocarbones también apoyan la idea de que la adsorción no sólo debe interpretarse en términos electrostáticos. En el rango de pH 2-7 el As(III) no está cargado (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>). Sin embargo, estudios realizados en biocarbones a base de caña de azúcar (Roy *et al.*, 2013), piñas de pino impregnado con Zn (Van Vinh *et al.*, 2015), rastrojo de arroz impregnado con Ca y Fe (Wu *et al.*, 2018), tallos de maíz impregnado con Fe-Mn-La (Lin *et al.*, 2019), entre otros, sostienen que el pH comprendido entre 2-7 es óptimo para la eliminación del contaminante. Según el PZC informado, sólo el biocarbón a base de caña de azúcar (Roy *et al.* (2013)

presentó una carga neta negativa. Dada la naturaleza multifásica de estos adsorbentes, cada fase de adsorción tendría influencia específica sobre la adsorción total de contaminantes.

La Figura 3.3 muestra las posibles interacciones a nivel superficial formando complejos entre magnetita-arseniato. Los hidroxilos de superficie (Fe-OH) reaccionan con As(V) para generar complejos de Fe-O-As a nivel superficial. El arseniato se adsorbe en el plano exterior 111 de la magnetita con enlaces monodentados a un solo hierro o como una especie bidentada, que puede ser a uno o dos átomos de hierro adyacentes en la superficie. Monárrez-Cordero *et al.* (2016) y Liu *et al.* 2015 demostraron que la adsorción de arseniato sobre magnetita predomina formando complejos binucleares bidentados que comparten esquinas ( $^2C$ ) (Liu *et al.*, 2015; Monárrez-Cordero *et al.*, 2016). Estos ligandos se encuentran más fuertemente adsorbidos que los monodentados (Navarathna *et al.*, 2019).



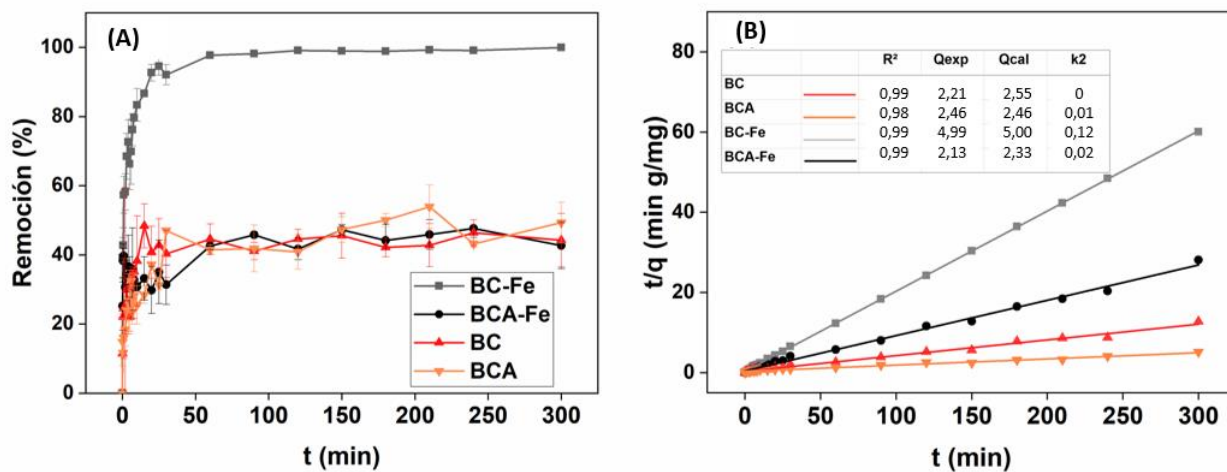
**Fig. 3.3.** Posibles estructuras para complejos de superficie de magnetita-arseniato, basados en la descripción de Navarathna *et al.* (2019).

### 3.2.2. Ensayos de cinéticas de adsorción

Los cuatro adsorbentes presentaron una rápida cinética de equilibrio en las condiciones de ensayo [25 °C, pH 7, 300 rpm, dosis de 50 mg de adsorbente, en 25 mL de

solución 10 mg/L As(V)]. El equilibrio de reacción se alcanzó en 60 min (Fig. 3.4: A). Los datos de adsorción se ajustaron al modelo cinético de pseudo-segundo orden. Los gráficos de ajuste lineal de segundo orden de  $t/q_t$  en función de  $t$  [donde  $q_t$  es la cantidad de As sorbido en el tiempo  $t$  (mg/g)], mostraron excelentes correlaciones ( $R^2 \geq 0,98$ ) [Fig. 3.4: B]. Además, los valores calculados de  $q$  (cantidad de As adsorbida en equilibrio en mg/g) coincidieron estrechamente con los valores experimentales (1 h), mostrando linealidad. A 10 mg/L de As(V) en solución, la capacidad de adsorción de BC-Fe fue el doble que la de BC, BCA y BCA-Fe, alcanzando un máximo de 5 mg/g.

**Fig. 3.4.** Cinética de adsorción: A, efecto de la variación del tiempo de contacto biocarbón/solución sobre la remoción de As(V); B, Ajuste lineal de pseudo-segundo orden.



### 3.2.3. Ensayos de isotermas de adsorción

Los modelos de isotermas de Langmuir (1918) y Freundlich (1906) se emplearon para describir los datos de adsorción (Fig. 3.5; Cuadro 3.3). Ambos modelos ajustaron a los datos, lo que impide distinguir el tipo de sorción entre monocapa y/o multicapa. En el rango de pH casi neutro (6,0–8,0) las especies químicas  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  coexisten en solución (Fig. 1.2). Las capacidades de adsorción de los cuatro adsorbentes aumenta con el incremento de la temperatura, lo cual confirma la adsorción endotérmica. Esto concuerda con lo informado sobre el comportamiento termodinámico en la sorción de arseniato (Lin *et al.*, 2012; Menhage-Bena *et al.*, 2004; Mohan & Pittman Jr, 2007).

A 25 °C, los adsorbentes cubiertos con magnetita alcanzaron las máximas capacidades adsorptivas de Langmuir (90 y 85 mg/g, para BC-Fe y BCA-Fe respectivamente), dado que a temperatura ambiente los materiales con óxido de hierro incrementan la adsorción de arseniato (Cuadro 3.3). El considerable incremento de las capacidades adsorptivas de los 4 adsorbentes a 40 °C es llamativo. A 40 °C, las capacidades de adsorción fueron de 256 mg/g para BC y 457 mg/g para BC-Fe, mientras que BCA exhibió una capacidad de aproximadamente 217 mg/g, frente a 868 mg/g para BCA-Fe (Cuadro 3.3). Los aumentos en las capacidades adsorptivas de los 4 adsorbentes de 5 a 25 °C son sustanciales, pero los observados de 25 a 40 °C son sorprendentemente mayores. Existen diversos factores responsables de este resultado. En primer lugar, las capacidades adsorptivas de Langmuir dependen del ajuste, que son más inciertos a 40 °C. Es posible que el aumento de temperatura dificulte que se alcance el equilibrio. La difusión se produce hacia mayor número de poros pequeños, incrementando la adsorción de As(V). En segundo lugar, la quimisorción forma enlaces de Fe-O-As, así como otros enlaces en otras fases de



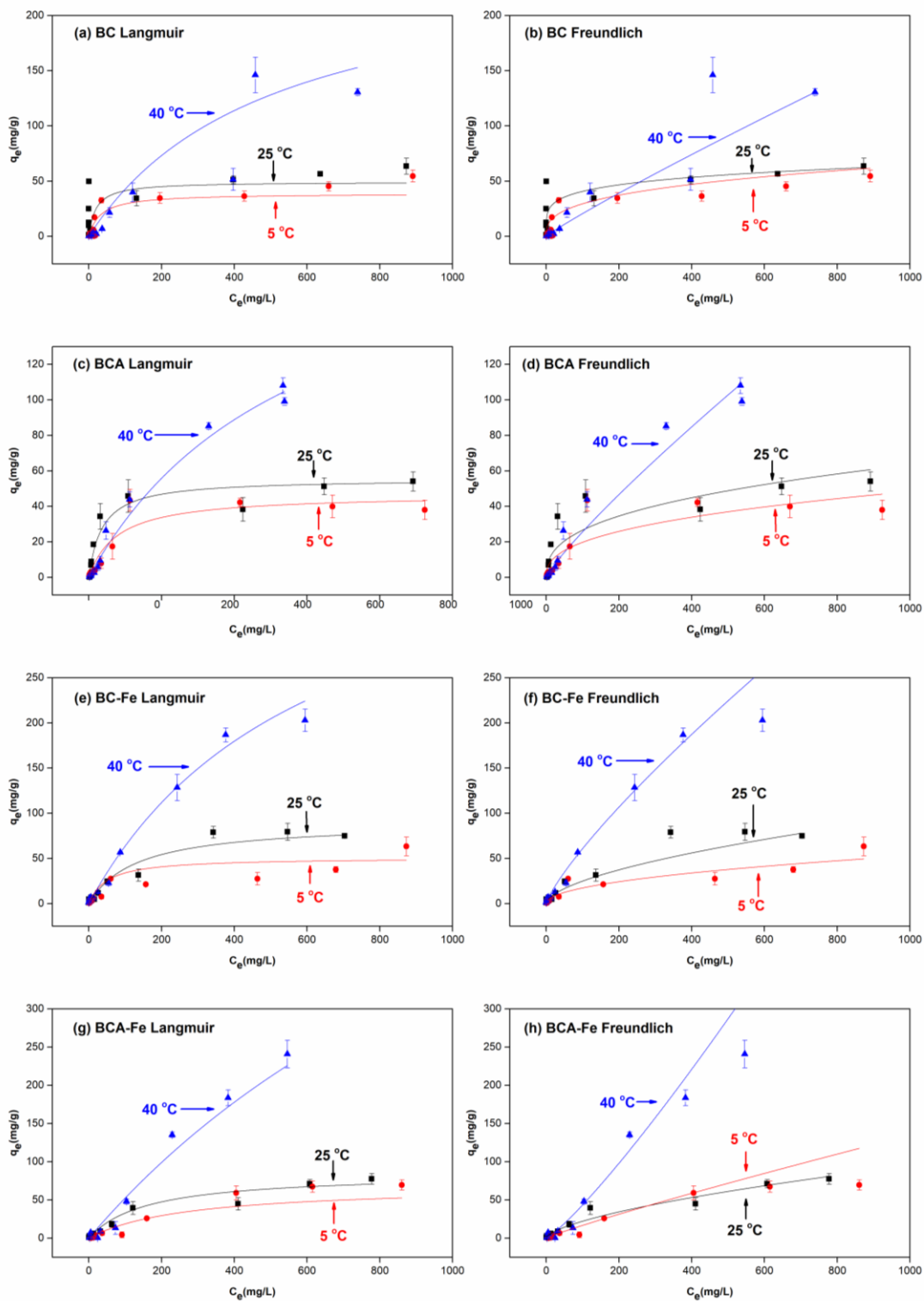
la superficie. Al aumentar la temperatura, el agua alcanza poros de menor tamaño, donde se podrían establecer diferentes tipos de interacciones. Esta es una posibilidad distintiva, dada la complejidad de las fases presentes en estos adsorbentes híbridos multifásicos (superficies variables en BC y BCA, cambios adicionales con la deposición de magnetita, el papel de las partículas de sílice, la presencia de silicatos en BCA y BCA-Fe y cualquier carbonato inorgánico del contenido de cenizas del bambú original del cual se alimentó la pirólisis y los tratamientos posteriores).

Con el aumento de la temperatura en las soluciones de As(V) a pH 5-9, las nanopartículas de magnetita de elevada superficie específica y otros óxidos de hierro y sales inducen una mayor lixiviación de  $\text{Fe}^{2+ / 3+}$ , en concordancia con los resultados obtenidos por Karunanayake *et al.* (2019). Esto constituye una contribución adicional a las altas capacidades adsorptivas obtenidas a 40 °C. Es importante destacar que estos iones de hierro lixiviados reaccionaron para formar *especies insolubles de hierro-arseniato*, que luego precipitaron sobre las superficies adsorbentes. A su vez, se ha informado que el sílice adsorbe As(V) en soluciones levemente básicas (Zeng, 2003). Sin embargo, es incierto el efecto del aumento de temperatura o la presencia de silicatos (producto de la activación con KOH durante la preparación de BCA) o cualquier  $\text{SiO}_2$  hidroxilado durante la exposición a pH 10 durante la deposición de magnetita. Finalmente, una temperatura más alta podría permitir un mayor acceso a microporos o poros más pequeños ocluidos en los adsorbentes cubiertos con óxido de hierro. En resumen, las altas capacidades de adsorción a 40 °C deberían ser consideradas reales, pero los valores de capacidad adsorptiva ( $q_e$ ) son aproximados, dada la complejidad de estos adsorbentes multifásicos.

**Cuadro 3.3.** Parámetros obtenidos de los ajustes de Langmuir y Freundlich para la adsorción de arsénico (V) por BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe a distintas temperaturas.

Modelo de isoterma	Adsorbente	Parámetro	5 °C	25 °C	40 °C
Langmuir	BC	$Q^0$ (mg/g)	39	49	256
		$K_L$	0,01	0,1	$2,0 \times 10^{-3}$
		$R^2$	0,99	0,99	0,99
	BCA	$Q^0$ (mg/g)	47	55	217
		$K_L$	0,1	0,01	0,01
		$R^2$	0,89	0,99	0,99
	BC-Fe	$Q^0$ (mg/g)	51	90	457
		$K_L$	0,01	0,01	0,01
		$R^2$	0,99	0,99	0,99
	BCA-Fe	$Q^0$ (mg/g)	69	85	868
		$K_L$	0,01	0,01	$6,4 \times 10^{-4}$
		$R^2$	0,99	0,99	0,99
Freundlich	BC	$K_F$	6,2	16,6	0,3
		n	3,0	5,1	1,1
		$R^2$	0,99	0,98	0,99
	BCA	$K_F$	3,3	4,7	0,5
		n	2,6	2,7	0,2
		$R^2$	0,76	0,99	0,99
	BC-Fe	$K_F$	1,84	1,7	1,5
		n	2,1	1,7	1,2
		$R^2$	0,99	0,99	0,99
	BCA-Fe	$K_F$	0,3	1,2	0,2
		n	1,1	1,6	0,9
		$R^2$	0,99	0,99	0,99

Las capacidades adsorptivas de los biocarbones de *G. chacoensis* frente a As(V) oscilaron entre 39 y 868 mg/g (Cuadros 3.3 y 3.4). De acuerdo con la bibliografía, sólo los adsorbentes costosos como el carbonato de itrio alcanzaron capacidades elevadas [483,4 mg/g]. En contraste, BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe se comparan favorablemente, exhibiendo cinética de adsorción de As(V) rápidas (~ 1 h), y capacidades adsorptivas aceptables a pH 7 a 25 °C.



**Fig. 3.5.** Ajustes de Isothermas de Langmuir y Freundlich para BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe a distintas temperaturas.

**Cuadro 3.4.** Comparación de las capacidades de adsorción de Langmuir para la remediación de As(V) obtenidas por BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe en comparación con otros adsorbentes.

Adsorbente	pH	Temp. (°C)	Conc. de ensayo (mg/L)	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Capacidad adsortiva (mg/g)	Tiempo de equilibrio (h)	Referencia
<b>BC</b>	7	5	2,5-1000	6,7	<b>39</b>	1	Esta tesis
		25			<b>49</b>		
		40			<b>256</b>		
<b>BCA</b>	7	5	2,5-1000	1239,7	<b>47</b>	1	Esta tesis
		25			<b>55</b>		
		40			<b>217</b>		
<b>BC-Fe</b>	7	5	2,5-1000	28,9	<b>51</b>	1	Esta tesis
		25			<b>90</b>		
		40			<b>457</b>		
<b>BCA-Fe</b>	7	5	2,5-1000	482,4	<b>69</b>	1	Esta tesis
		25			<b>85</b>		
		40			<b>868</b>		
BC a base de carbonato básico de itrio	7,5-9	20	10-60 mmol/L	28,6	352,6	1	(Wasay <i>et al.</i> , 1996)
		30			428,1		
		40			483,4		
BC-Fe a base pino	7	No específica	1-50	209,6	0,3	20	(Wang <i>et al.</i> , 2015)
Hematita-Fe	7	No específica	1-50	193,1	0,4	20	(Wang <i>et al.</i> , 2015)
BC-Fe-Hickory	5,8	20	0,1-55	16	2,2	24	(Hu <i>et al.</i> , 2015)
BC-Fe(0) a base de pino	4,1	22	0-400	211,7	124,5	1	(Wang <i>et al.</i> ,

Cuadro 3.4. Continuación:

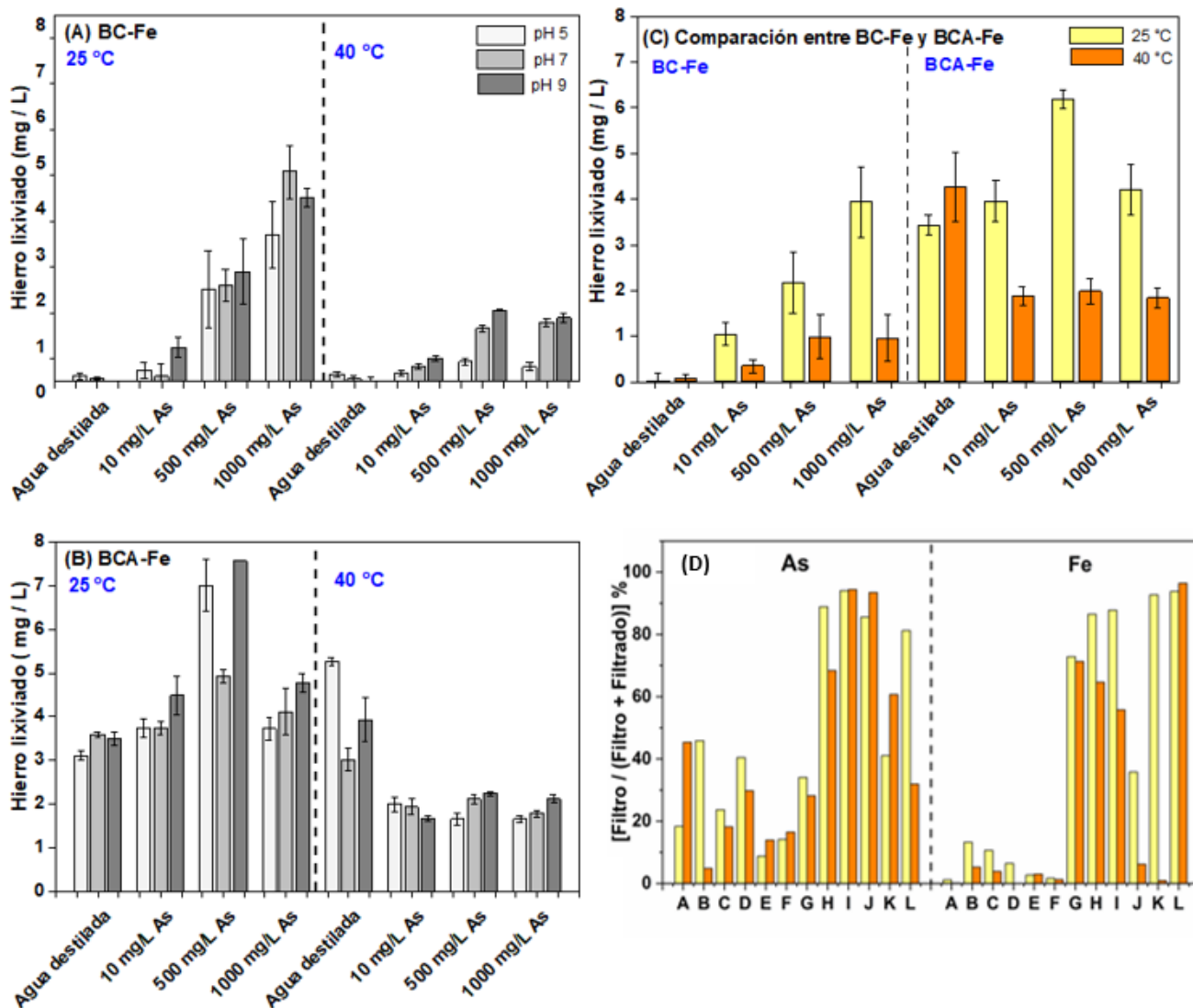
BC-Fe(0) a base de roble rojo	7- 7,5	21,5	0-25	No disponible	15,6	48	2017) (Bakshi <i>et al.</i> , 2018)
BC-Fe(0) a base de hierba varilla	7- 7,5	21,5	0-25	No disponible	7,9	48	(Bakshi <i>et al.</i> , 2018)
BC-Al	3	22 ± 2	5-1000	174	33,2	24	(Ding <i>et al.</i> , 2018)
BC-Fe	4	Ambiente	10-500	119,3	25,6	24	(Zubrik <i>et al.</i> , 2018)
BC a base de roble japonés	7	20 ± 1	0,05–7,0	475	3,9	2	(Niazi <i>et al.</i> , 2018)
BC-Fe	7	25 ± 2	0.25-100	297,1	6,8	48	(He <i>et al.</i> , 2018)
BC-Fe	3	30	0–150	4,81	14,7	0,167	(Fan <i>et al.</i> , 2018)
BC-Fe a base de residuos de té	5	No especifica	2-120	63	38,0	24	(Wen <i>et al.</i> , 2017)

### 3.2.4. Lixiviación de hierro de BC-Fe y BCA-Fe y precipitación de insolubles de Fe-As

La cantidad de Fe lixiviada en ausencia de As depende del proceso de obtención del material. En BCA-Fe, la cantidad de Fe lixiviado es mucho mayor y no muestra gran dependencia del pH de la solución. Al incorporar As al sistema, el comportamiento de ambos biocarbones es diferente. En el caso de BC-Fe se observa mayor dependencia con el cambio en las concentraciones de As a diferencia de lo que ocurre con BCA-Fe. El hierro lixiviado por ambos biocarbones en ausencia de As se ve poco afectado por el cambio de temperatura, pero en BCA-Fe (40 °C) hay dependencia del pH. Claramente, la activación influye en la lixiviación de Fe.

A 25 °C, la cantidad de hierro lixiviado y detectable en la solución de BC-Fe y de BCA-Fe, aumenta con la concentración de arseniato. Esto indica que está operando una disolución de hierro inducida por el arseniato (Fig. 3.6: A-C). Resultados similares se observaron previamente empleando biocarbón de Abeto Douglas cubierto con magnetita en la adsorción de soluciones de fosfato (Karunanayake *et al.*, 2019). A 40 °C, se detectó menos hierro que en la solución a 25 °C (Fig. 3.6: C). Estas concentraciones menores de Fe en solución se deben a una reacción As-Fe más veloz y a la precipitación de los productos insolubles de esta reacción sobre BC-Fe y BCA-Fe. Según las cantidades de hierro detectadas en solución, la variación de pH (5 a 9) no mostró una tendencia clara en la cantidad de hierro lixiviado de BC-Fe y BCA-Fe (Fig. 3.6: A, B). Las soluciones de lixiviados generadas en ausencia de As(V) mostraron más hierro remanente en solución. Esto es esperable si el Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> lixiviado en solución reacciona con As(V) para formar

precipitados de hierro/arseniato, insolubles en agua. Estos productos precipitan sobre BC-Fe y BCA-Fe. Por lo tanto, cuando se produce la lixiviación de hierro la precipitación de insolubles hierro-arseniato, representaría una parte del gran salto en las capacidades adsorptivas de As(V) pasando de 25 a 40 °C.



**Fig. 3.6.** (A-B) Ensayos de lixiviación de hierro de BC-Fe y BCA-Fe a diferentes concentraciones de arseniato, pH y temperaturas de contacto biocarbón/solución. Se compara la lixiviación de hierro desde BC-Fe (A) y BCA-Fe (B) de forma independiente a 25 y 40 °C; y en simultáneo en (C) la disolución de hierro promedio a los tres pH's. (D)

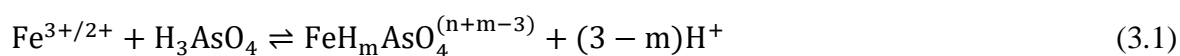
Porcentajes de arsénico y hierro (precipitado/total) para varios sistemas de solución simulados a 25 y 40 °C, a pH 7. Las concentraciones de As o Fe del filtro se expresaron como la relación porcentual [filtro/(filtro + filtrado)]. *Referencias* (D): A, Fe(III) (200 mg/L) + As(V) (1000 mg/L); B, Fe(II) (200 mg/L) + As(V) (1000 mg/L); C, Fe(III) (100 mg/L) + Fe(II) (100 mg/L) + As(V) (1000 mg/L); D, Fe(III) (50 mg/L) + As(V) (1000 mg/L); E, Fe(II) (50 mg/L) + As(V) (1000 mg/L); F, Fe(III) (25 mg/L) + Fe(II) (25 mg/L) + As(V) (1000 mg/L); G, Fe(III) (200 mg/L) + As(V) (10 mg/L); H, Fe(II) (200 mg/L) + As(V) (10 mg/L); I, Fe(III) (100 mg/L) + Fe(II) (100 mg/L) + As(V) (10 mg/L); J, Fe(III) (50 mg/L) + As(V) (10 mg/L); K, Fe(II) (50 mg/L) + As(V) (10 mg/L); L, Fe(III) (25 mg/L) + Fe(II) (25 mg/L) + As(V) (10 mg/L).

Las concentraciones superiores a 0,3 mg/L de hierro total ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) pueden afectar la apariencia del agua potable (*i.e.*, sabor metálico, color rojizo), pero no constituyen una amenaza para la salud (Colter & Mahler, 2006). El hierro es un contaminante secundario o estético del agua y, por lo tanto, la OMS no propone un valor límite para su presencia en agua potable (Colter & Mahler, 2006; WHO, 2011). Pese a ello, la alteración ambiental del ciclo del hierro (potencialmente causada por la lixiviación de hierro) puede afectar la productividad del medio alterando la composición de sus comunidades e incidiendo sobre la tasa de crecimiento y acumulación de biomasa (Boyd *et al.*, 2017). Nuestros resultados muestran que la lixiviación de hierro aumenta cuando la concentración del arsénico en solución difiere de las concentraciones en aguas subterráneas naturalmente contaminadas ( $> 10 \mu\text{g/L}$ ). Además, en el rango de temperaturas de 25 y 40 °C y las concentraciones de As(V) exploradas en esta tesis, BC-Fe lixivía menos hierro que



BCA-Fe. El impacto ecológico relacionado a la lixiviación de Fe debe considerarse durante los ensayos de escalado.

La disolución de hierro de la fase magnetita de BC-Fe y BCA-Fe podría desencadenar la precipitación de compuestos estequiométricos de arseniato-hierro insoluble o ligeramente soluble [ $\text{FeAsO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{HAsO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{FeHAsO}_4$  y  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ ] (Eq. 3.1) y esto podría conducir a altas capacidades de remoción (Langmuir *et al.*, 2006).

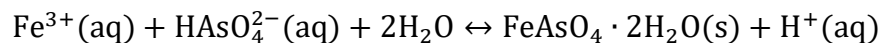


$n=2, 3; m=0-2$

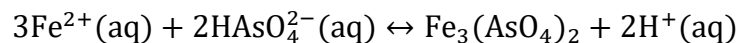
Dado que ya se había establecido la lixiviación de hierro, puede producirse precipitación de arseniatos de hierro insolubles durante la sorción. Se estudió la precipitación de arseniato-hierro en la solución a pH 7 y a 25 °C y a 40 °C (Fig. 3.6: D, A-L) simulando, i) Concentraciones muy altas de As(V) (1000 mg/L) y alto contenido de hierro ( $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$  o ambos) [200 mg/L], ii) Concentraciones muy altas de As(V) (1000 mg/L) y bajo contenido de hierro ( $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$  o ambos) [50 mg/L], iii) Concentraciones bajas de As(V) (10 mg/L) y altas concentraciones de hierro ( $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$  o ambos) [200 mg/L] y iv) Concentraciones bajas de As(V) (10 mg/L) y bajas concentraciones de hierro ( $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$  o ambos) [50 mg/L].

Las constantes de formación/solubilidad de los productos de arseniato-hierro de los compuestos o complejos se enumeran en la Cuadro 3.5. Las ecuaciones (3.2) y (3.3) representan las reacciones que podrían ocurrir en la generación de precipitados de hierro-

arsénico. Si bien estas reacciones específicas no se han demostrado en el presente capítulo, son representativas de las reacciones que podrían ocurrir.



$$K_{ps}=5,7 \times 10^{-21} \quad (3.2)$$



$$K_{ps}=3,2 \times 10^{-34} \quad (3.3)$$

**Cuadro 3.5.** Constantes de formación y solubilidad de compuestos o complejos As-Fe.

Compuesto/ complejo	Constante de formación (Log K)	Constante de producto de solubilidad ( $K_{ps}$ )
$\text{FeH}_2\text{AsO}_4^{2+}$	1,8	-
$\text{FeHAsO}_4^+$	0,66	-
$\text{FeAsO}_4$	20,24	$5,7 \times 10^{-21}$
$\text{FeH}_2\text{AsO}_4^+$	0,44	-
$\text{FeHAsO}_4$	-5,66	-
$\text{FeAsO}_4^-$	-13,64	-
$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$	33,49	$3,2 \times 10^{-34}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	38,55	$2,8 \times 10^{-39}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	15,11	$8,0 \times 10^{-16}$

Las concentraciones de Fe y As se seleccionaron en base al contenido de Fe en 50,0 mg de BC-Fe/BCA-Fe y las concentraciones de isoterma superior e inferior de As(V) utilizadas en los experimentos de adsorción. El pH de cada solución de 25 ml se ajustó inmediatamente a ~ 7. Después de equilibrar durante 1 h en el agitador orbital (200 rpm),

los precipitados resultantes se filtraron, lavaron con agua desionizada y secaron en un horno a 70 °C durante 12 horas. Luego se disolvieron en HCl acuoso 3 M y transfirieron a viales de polipropileno. Estas soluciones se diluyeron hasta 40,0 mL con agua desionizada. Los filtrados y filtros se analizaron para As y Fe usando ICP-MS y AAS, respectivamente. Cabe señalar que  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  pueden precipitar fácilmente a pH 7, debido a su menor solubilidad (Cuadro 3.5), y el ajuste previo del pH antes de mezclar con As(V) no es apropiado para una evaluación cuantitativa. Las concentraciones de As o Fe del filtro se expresaron como la relación porcentual [filtro/(filtro + filtrado)] (Fig. 3.6: D). Se produjo un aumento en el contenido de As en el filtro en las soluciones A, E, F, I y K al aumentar la temperatura. Esto puede deberse a una mayor formación de precipitados de Fe-As con el aumento de temperatura. Es importante destacar que la solución A muestra un marcado aumento en la concentración de arsénico del filtro con el aumento de temperatura de 25 a 40 °C. Esto indica que el  $\text{Fe}^{3+}$  juega un papel más importante en la precipitación de As. Los precipitados de  $\text{Fe}^{2+}$ -As tienen una mayor constante de formación (Cuadro 3.5) que los precipitados de  $\text{Fe}^{3+}$ -As. Pero en la solución B, el contenido de arsénico del filtro a los 40 °C, disminuyó. Esto puede deberse a la reducción de As(V) a As(III) con iones  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 3.4) y hacer que la precipitación sea menos favorable.



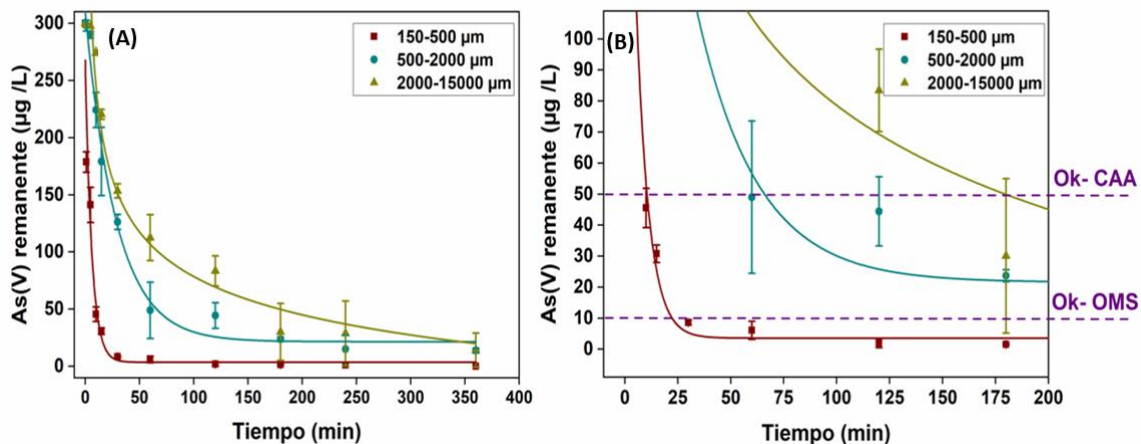
Las soluciones de baja concentración de As(V) (10 mg/L) generalmente mostraron mayor porcentaje de relación [filtro/(filtro + filtrado)] frente a las de 1000 mg/L de As(V). La precipitación de Fe-As es un proceso que compite con la formación de Fe-hidróxido a pH 7. Sin embargo, con el aumento de temperatura, la solubilidad de los hidróxidos de hierro puede aumentar ligeramente y hacer más factible que  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  precipiten con

As(V). Estos experimentos preliminares nos indican que la precipitación estequiométrica puede haber jugado un papel importante en las excepcionales capacidades adsorptivas de Langmuir observadas a 40 °C. Es posible que estos experimentos deban diseñarse de manera más sistemática para deducir las estequiometrías de Fe y As en los precipitados, ya que no pueden aislarse fácilmente de los iones-hidróxidos.

Dado que la lixiviación de hierro ya se ha establecido, la precipitación de compuestos o complejos arseniato-hierro insolubles durante la sorción también puede producirse sucesivamente. Estos experimentos preliminares también apoyan la hipótesis de que, a temperaturas más altas (40 °C), la formación de precipitados estequiométricos insolubles de Fe-As contribuyen a las altas capacidades adsorptivas.

### **3.2.5. Efecto de la variación en el tamaño de partícula de BC-Fe sobre la remoción de As(V) a diferentes tiempos de contacto**

La Fig. 3.7 muestra el efecto del tiempo de contacto (10–360 min) sobre la remoción de una solución 300 µg/L de As(V) por parte de 0,5 g/L de BC-Fe en tres tamaños de partículas diferentes: 150-500, 501-2000 y 2001-15000 µm, con ajuste logarítmico. Manteniendo una misma dosis, a menor tamaño de partícula, mayor es la velocidad de adsorción de arsénico, dado que incrementa la superficie de contacto con el medio.



**Fig. 3.7.** (A) Efecto de la variación del tamaño de partícula de BC-Fe sobre la remoción de As(V) a diferentes tiempos de contacto, (B) Detalle del gráfico a, señalando los límites sugeridos por la OMS y el CAA.

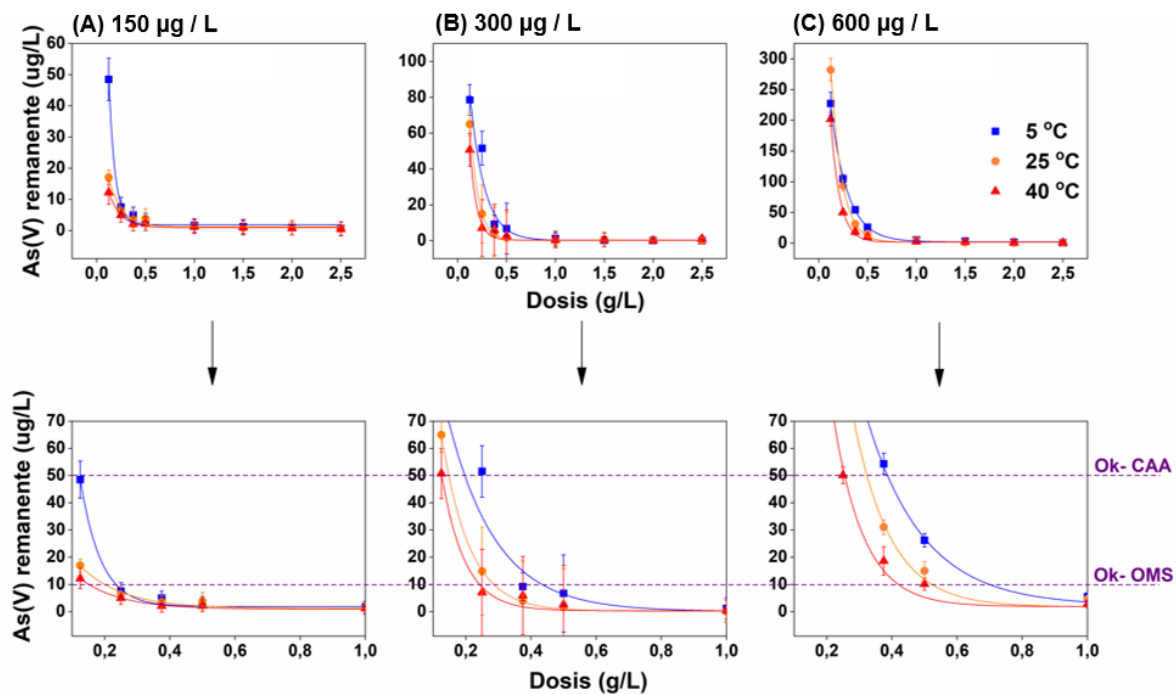
En la Fig. 3.7: B se observa un detalle del gráfico a, donde es posible establecer el tiempo de contacto necesario para proveer agua segura de As, conforme a la OMS (10 μg/L) y el CAA (50 μg/L). Los tratamientos que emplean partículas de BC-Fe de 150–500 μm proveen agua segura para beber a los 10 y a los 23 min de contacto (CAA y OMS, respectivamente). Los tratamientos realizados con el tamaño de partícula intermedio y el mayor, no logran proveer agua segura según los límites de la OMS pero sí a los 75 min y a los 178 min llegan a los límites vigentes del CAA. Para ambos casos, al completar el ensayo, el As(V) remanente fue de 20 μg/L, removiendo el 93,3 % del contaminante.

El tamaño de partícula impacta en la remoción de As(V) y por lo tanto constituye una variable importante al momento de pensar estrategias de descontaminación.

### **3.2.6. Efecto de la variación de la dosis sobre la adsorción de As(V) a diferentes concentraciones de As y temperaturas de contacto**

En la Fig. 3.8 se muestra el efecto de la variación de la dosis (0,1-5 g/L) sobre la adsorción de As(V) en tres concentraciones [150, 300 y 600  $\mu\text{g/L}$ ] y tres temperaturas de contacto (5, 25 y 40  $^{\circ}\text{C}$ ). Los gráficos (A'), (B') y (C') constituyen detalles de los gráficos superiores, los cuales permiten analizar la potencial provisión de agua segura en función del As remanente y las variables analizadas. Las temperaturas representan los rangos hallados en Argentina, con estacionalidad climática.

En las condiciones de este ensayo, a medida que aumenta la dosis biocarbón/solución, aumenta la adsorción de As por el biocarbón y disminuye en solución, llegando a su remoción casi total. Además, a medida que aumenta la temperatura de contacto, disminuye la dosis necesaria para la provisión de agua segura. Partiendo de una solución contaminada con 150  $\mu\text{g/L}$  de As(V) se precisarían, en las condiciones de ensayo, dosis de 0,3 g/L para obtener agua segura según las recomendaciones de la OMS (< 10  $\mu\text{g/L}$ ) en un rango de temperatura del agua entre 5 y 40  $^{\circ}\text{C}$ , es decir, a lo largo de todas las estaciones del año. El rango de dosis a 300  $\mu\text{g/L}$  va entre 0,23-0,44 g/L entre los rangos de temperatura de 5-40  $^{\circ}\text{C}$ . Al duplicarse la cantidad de contaminante (600  $\mu\text{g/L}$ ), las dosis también se duplican siendo de entre 0,42-0,71 g/L entre los 5 y 40  $^{\circ}\text{C}$ . Estos gráficos nos permiten establecer este tipo de correlaciones tanto para las recomendaciones de la OMS como también para los límites vigentes del CAA. Al mismo tiempo, la información presente permite realizar predicciones que optimicen el uso del material al máximo.



**Fig. 3.8.** Efecto de la variación de la dosis sobre la adsorción de As(V) a distintas temperaturas de contacto y concentraciones de As(V): (A) 150 µg/L, (B) 300 µg/L y, (C) 600 µg/L.

### 3.3. Conclusiones parciales

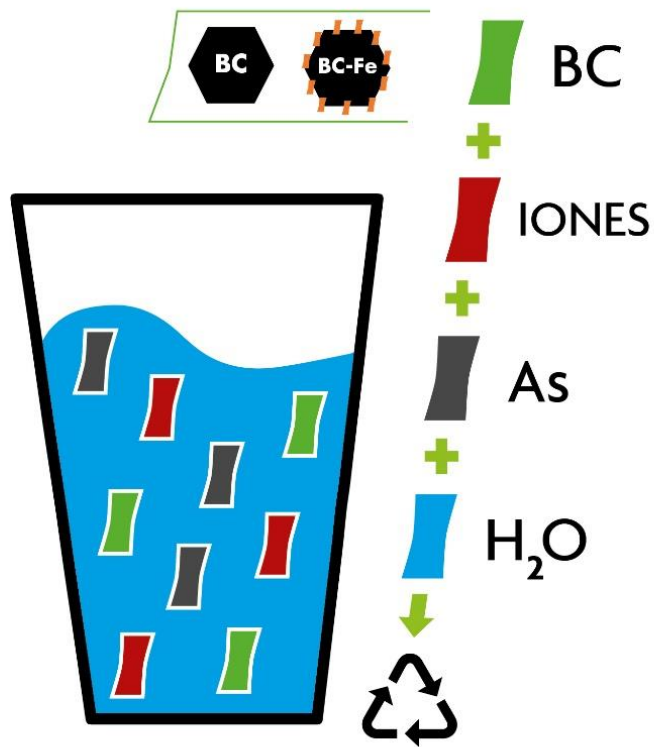
- La capacidad de adsorción de arsénico por parte del biocarbón (BC), su análogo activado (BCA) y sus homólogos cubiertos con nanopartículas de magnetita (BC-Fe y BCA-Fe) aumentaron con el incremento de temperatura entre 5 y 40 °C (reacción endotérmica).
- La impregnación con Fe incrementó las capacidades de adsorción (BC y BC-Fe variaron de 39 a 457 mg/g BCA y BCA-Fe de 47 a 868 mg/g).

- La lixiviación de hierro seguida de la precipitación de compuestos o complejos arseniato-hierro forma productos insolubles en BC-Fe y BCA-Fe, juega un papel importante en la adsorción y es dependiente de la temperatura.
- Todos los biocarbones (*i.e.*, BC, BC-Fe, BCA y BCA-Fe) podrían remediar aguas natural o artificialmente contaminadas con As(V), con una cinética de equilibrio de 60 min. Los resultados ajustan a modelos cinéticos de pseudo-segundo orden.
- A 10 mg/L de As(V), BC-Fe alcanzó el  $98,72 \pm 2,18$  % de eliminación de arseniato a 25 °C y no se vio afectada significativamente por la variación de pH entre 5 y 9.
- Tanto el tamaño de partícula como la dosis de contacto impactan en la remoción de As(V) y, por lo tanto, constituyen variables importantes al momento de pensar estrategias de descontaminación de arsénico.
- El aumento de la superficie específica no es proporcional a la capacidad adsortiva. Si bien BCA-Fe tiene una mayor superficie específica (180 veces mayor; Cuadro 2.2., Cap. 2), posee menor capacidad adsortiva que BC-Fe. A esto se agrega el costo económico de la activación.
- En los ensayos de pH y de cinética realizados en aguas severamente contaminadas [10 mg/L de As(V)] BC-Fe logró remover casi la totalidad del As. Por estas razones, sumadas a la justificación de orden económico que representa la activación de un biocarbón, no se requeriría la activación del BC-Fe de *G. chacoensis* para proveer agua segura.

El análisis de todas estas variables, previo escalado, es fundamental para lograr un uso eficiente. Las posibilidades para la eliminación de As(V) del agua son evidentes.



## Capítulo 4: Ensayos de adsorción de arsénico, 2<sup>do</sup> *screening* de escalado



Los resultados de este capítulo forman parte de la siguiente publicación: **Alchouron, J., C.** Navarathna, P. M. Rodrigo, A. Snyder, H. D. Chludil, A. S. Vega, G. Bosi, F. Perez, D. Mohan, C. U. Pittman Jr., T. E. Mlsna. 2021. *Household arsenic contaminated water treatment employing iron oxide/bamboo biochar composites: an approach to technology transfer*. Journal of Colloid and Interface Science 587, 767-779.

## Introducción

Las aguas naturales (*i.e.*: aguas de lagos y arroyos, opuestas a soluciones sintéticas preparadas en el laboratorio) jamás son monocomposicionales, distan de ser prístinas y pocas se encuentran libres de la influencia humana (Hem, 1985). La presencia de otros iones interfiere en la afinidad de los biocarbones por el As durante el proceso de adsorción (Bolan *et al.*, 1986). Esto enfatiza la importancia de considerar los efectos de otros cationes y aniones al momento de optimizar un material para remediar As, mediante la realización de ensayos en aguas multicomposicionales. Lin *et al.* (2019) estudió la influencia de la presencia en solución de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sobre la sorción de As(III) por parte de un BC-Fe-Mn-La a base de marlos de maíz. A medida que aumentó la concentración de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , la capacidad de adsorción de As(III) disminuyó significativamente, mientras que el aumento en la concentración de los otros iones no proporcionó tal resultado. Wen *et al.* (2017) estudió la influencia de la presencia individual de 7 iones diferentes sobre la sorción de As(V) por parte de un BC-Fe a base de descarte de residuos de té. La adsorción se vio mayormente afectada por la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  0,01 M y, como consecuencia, los autores recomendaron la eliminación de  $\text{SO}_4^{2-}$  previa sorción de As(V) (Wen *et al.*, 2017). La posibilidad de conocer y predecir la selectividad de los materiales por el arsénico, en presencia de otras variaciones fisicoquímicas, representa un desafío. A medida que las características de las aguas se complejizan y se acercan al mundo real, los efectos individuales son difíciles de determinar.

Los ensayos en aguas naturales permitirán obtener información adicional sobre el efecto de la fuerza iónica, la optimización práctica de los parámetros, la selectividad/preferencia del material por el arsénico sobre otras sustancias disueltas en agua

y su capacidad para reducir la concentración de arsénico a un nivel de bebida saludable. La mayoría de los estudios de remoción de As disponibles, utilizando biocarbones prístinos y modificados, se realizaron con efluentes sintéticos, mientras que muy pocos lo hicieron con muestras de agua naturalmente contaminadas (Hussain *et al.*, 2019; Nguyen *et al.*, 2019; Niazi *et al.*, 2018). Estos últimos experimentos de detección son fundamentales dado que corroboran la capacidad de reducir las concentraciones de arsénico a un nivel de bebida saludable ( $As < 10 \mu\text{g/L}$ ) en aguas naturales.

Un adsorbato y su correspondiente adsorbente pueden entrar en contacto de forma rentable y eficiente tanto en ensayos tipo *batch* como de forma continua en columnas de lecho fijo (Patel, 2019). A diferencia de los ensayos en *batch*, la adsorción en columnas de flujo continuo no ocurre en el equilibrio, por lo que los modelos de adsorción en isotermas son difíciles de aplicar. Las capacidades de adsorción de Langmuir obtenidas en estudios de columna de lecho fijo son más bajas que las obtenidas en estudios de sorción por *batch* (Navarathna *et al.*, 2020a). El tiempo de permanencia del sorbato en la columna no es lo suficientemente prolongado para que el equilibrio de adsorción sea alcanzado, por lo que la tendencia es que el As abandone la columna antes de que se alcance el equilibrio. Los estudios de columna de lecho fijo proporcionan información sobre curvas de ruptura y capacidades de adsorción en diferentes condiciones de funcionamiento, teniendo en cuenta variables como el caudal, la altura del lecho, la concentración inicial de contaminantes, el pH y la fuerza iónica de la solución (Patel, 2019).

Una de las principales preocupaciones cuando se trata de adsorbentes es su vida útil, la cantidad de ciclos que pueden usarse sin alterar significativamente su eficiencia de eliminación original y, por último, su disposición final. En este sentido, los estudios de

regeneración son fundamentales para brindar información relacionada con la durabilidad del adsorbente. Además, las pruebas de lixiviación constituyen una herramienta complementaria para estudiar la estabilidad del adsorbente en condiciones reales de funcionamiento. Por ejemplo, el hierro puede lixiviarse cuando los adsorbentes impregnados con  $-Fe$  se someten a períodos prolongados en una solución acuosa o a condiciones operativas de pH bajo (Zubrik *et al.*, 2018). Además, la capacidad de reciclaje y regeneración son factores importantes al analizar la aplicación tecnológica de un adsorbente y el costo total del tratamiento. Sin embargo, pocos artículos tratan esta etapa de la técnica de adsorción.

Existen múltiples métodos que permiten estudiar la capacidad de regeneración de adsorbentes. Entre ellos, se estila el empleo de soluciones ácidas y alcalinas a diferentes concentraciones, la purga de gas o de fluido, o el cambio de la presión parcial en el entorno (Ahmed *et al.*, 2016). En todos los casos, el objetivo es desorber el contaminante del material, evitando su alteración. Si bien las soluciones ácidas son eficientes para la regeneración del biocarbón, las tasas de desorción más altas se han logrado con soluciones alcalinas (Alkurdi *et al.*, 2019; Frišták *et al.*, 2018). Se han utilizado diferentes reactivos alcalinos para tratar biocarbones cargados con As, como NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  y  $K_3PO_4$ . Verma & Singh (2019) realizaron un estudio de regeneración de biocarbones prístinos a base de hojarasca con una solución de NaOH 0,1 M como agente desorbente. Se obtuvieron buenos resultados tanto para As(III) como para As(V) y se alcanzaron hasta cuatro ciclos de regeneración. La regeneración de compuestos a base de biocarbón parece ser más desafiante, debido al efecto que el agente desorbente puede tener sobre los compuestos o grupos funcionales de alta afinidad introducidos en la superficie de los

biocarbones modificados. Baig *et al.* (2014) realizaron estudios de desorción de BC-Fe a base de *Saccharum spontaneum* L. usando NaOH 0,5 M y lograron ~ 89 % de As(V) y ~ 68 % de As(III) a pH 13,5. El material regenerado se empleó en filtros con arena y se lograron eficiencias significativas en la eliminación de As durante tres ciclos consecutivos (Baig *et al.*, 2014).

En este capítulo se analiza comparativamente la capacidad de adsorción de arsénico de los materiales desarrollados utilizando aguas multicomposicionales artificiales y naturalmente contaminadas. Al mismo tiempo, se evaluó la capacidad de reutilización y estabilidad del material y su posible disposición final. Sobre la base de las conclusiones del Capítulo 3, se decidió estudiar comparativamente los biocarbones no activados BC y BC-Fe.

#### **4.1. Metodología**

##### **4.1.1. Ensayos en columnas de lecho fijo de gran escala: adsorción de As(V) a pHs 5, 7 y 9 por BC-Fe**

Se realizaron estudios de adsorción en un diseño de columna de lecho fijo y flujo continuo y se construyeron curvas de ruptura para evaluar el potencial de BC-Fe en aplicaciones a gran escala (Geankoplis, 2003; Ghorai & Pant, 2005). El pH de la solución del efluente contaminado se fijó en 5, 7 y 9, cubriendo el rango de pH's de la mayoría de las aguas subterráneas contaminadas con As (Singh *et al.*, 2015). Se empaquetaron tres columnas (una para cada valor de pH) en buretas de vidrio de 3 cm de diámetro interno, utilizando una mezcla acuosa tibia (~ 30 °C) con 18 g de BC-Fe (15 cm de altura). A los fines de mantener un flujo constante de 4 mL/min (2,26 BV/h) las columnas se presurizaron

en la parte superior a 1,1 bar. Un volumen de 8 L de solución con 100 mg/L de As(V) se vertió a través de cada columna a 25 °C. Las muestras del efluente se recolectaron cada 200 mL y se cuantificó el As remanente. Con esos datos se modelaron curvas de ruptura de As de flujo continuo. Al mismo tiempo, se logró obtener precisiones sobre punto de agotamiento de la columna y el efecto del pH sobre estas variables. El volumen de lecho (BV por sus siglas en inglés- *Bed Volume*) se calculó a partir de la expresión:

$$Bed\ volume\ (BV) = \pi R^2 h$$

donde R es el radio de la columna y h es la altura del lecho.

#### **4.1.2. Ensayo en aguas multicomposicionales, artificialmente contaminadas: efecto de la presencia de iones competitivos sobre la afinidad de BC y BC-Fe por As(V)**

Los iones presentes en las aguas naturales pueden competir con el arsénico por su adsorción (Alkurdi *et al.*, 2019; Sigdel *et al.*, 2016; Wen *et al.*, 2017). Se investigó la adsorción de As(V) sobre BC y BC-Fe en presencia de sulfato, fosfato, nitrato, cloruro, acetato, dicromato, carbonato, fluoruro, selenato y molibdato. Estos iones se seleccionaron según los siguientes criterios: química similar al arseniato (fosfato, dicromato, selenato, molibdato y sulfato) y presencia habitual en aguas naturales (nitrato, cloruro, acetato, carbonato y fluoruro). La adsorción de As sobre BC y BC-Fe depende en gran medida de los iones acompañantes y las concentraciones de los mismos, por lo cual se evaluó el comportamiento del As(V) en presencia de cada ion. Se emplearon tres concentraciones del ion (0,01, 0,1 y 1 mM) con 10 mg/L de As (V) [0,07 mM de  $AsO_4^{3-}$ ]. A continuación, se estudió el efecto de la presencia simultánea de los 10 iones sobre la adsorción de As por BC y BC-Fe. Para ello, se emplearon tres concentraciones de iones (cada ion está presente en

0,01, 0,1 o 1 mM) en tres soluciones separadas que contenían 10 mg/L de As(V) [0,07 mM de  $AsO_4^{3-}$ ]. En todos los casos, los experimentos se realizaron por triplicado agitando (300 rpm) 50 mg de adsorbente (BC o BC-Fe) en soluciones de 25 mL a 25 °C, durante 2 horas. Posteriormente, se filtraron las mezclas y se cuantificaron las concentraciones de arsénico restantes.

Al mismo tiempo, con el fin de comprender los posibles mecanismos de adsorción competitiva, se cuantificaron los iones que quedaron remanentes en solución mediante absorción atómica (cromo), ICP-MS (molibdato y selenato), electrodos selectivos de iones (cloruro y fluoruro), cromatografía líquida UV-Vis (nitrato) y espectroscopía UV-Vis (fosfato). Los iones sulfato, acetato y carbonato no se determinaron debido a la falta de disponibilidad de equipos de análisis analíticos adecuados en el laboratorio donde se realizaron los ensayos.

#### **4.1.3. Ensayos de adsorción de As en aguas naturalmente contaminadas**

Se recolectó agua contaminada con arsénico ( $0,17 \pm 0,01$  mg/L) de una canilla hogareña en Altamirano, Buenos Aires, Argentina ( $35^{\circ}21'46,2''$  S;  $58^{\circ}09'18,8''$  E). Antes de la recolección, el grifo se dejó abierto a un flujo de agua continuo durante 3 min. La muestra se recolectó en botellas de plástico, herméticamente selladas y almacenadas a 4 °C para su transporte y experimentación.

La Cuadro 4.1 muestra las características físico-químicas de la muestra. Todos los valores de contenido disuelto están dentro de los límites seguros para el agua potable con la excepción del arsénico (17 veces superior al límite recomendado por la OMS). Los resultados se analizaron teniendo en cuenta las características físico-químicas de la muestra,

y las posibles interacciones. Al mismo tiempo, se incluyeron predicciones sobre la cantidad de agua potable que podrían proveer los adsorbentes sin necesidad de regeneración, conforme a los límites máximos sugeridos por la OMS ( $< 0,01$  mg/L) o los permitidos en el CAA ( $< 0,05$  mg/L).

**Cuadro 4.1.** Principales características físico-químicas de la muestra de agua naturalmente contaminada con arsénico.

<b>Parámetros</b>	
Color	incolore
Turbidez	1NTU
Olor	Inodora
pH	7,4
Sólidos totales disueltos	630 mg/L
Dureza total (en CaCO <sub>3</sub> )	150 mg/L
Alcalinidad total (en CaCO <sub>3</sub> )	475 mg/L
Cloruro	25 mg/L
Sulfato	58 mg/L
Calcio	26 mg/L
Nitrato	18 mg/L
Nitrito	$< 0,05$ mg/L
Amoníaco	$< 0,10$ mg/L
<b>Arsénico</b>	<b>0,17 mg/L</b>
Flúor	1,1 mg/L
Sodio	201 mg/L
Magnesio	21 mg/L
Fosfato	0,49 mg/L
Selenato	$< 0,01$ mg/L
Molibdato	$< 0,01$ mg/L

#### **4.1.3.1. Ensayos *batch* de adsorción de As en aguas naturalmente contaminadas: efecto de la variación en la cantidad de adsorbente y la temperatura**

La adsorción de arsénico por parte de BC y BC-Fe, se determinó para la muestra de agua domiciliaria en un diseño tipo *batch*. El efecto de la variación de la cantidad de



biocarbón (0,01 a 0,5 g) y la temperatura de contacto entre biocarbón/solución (5, 25 y 40 °C) se evaluaron en forma simultánea. Los biocarbones se equilibraron en 50 mL de agua a 300 rpm durante 2 h.

#### **4.1.3.2. Ensayos en columnas de adsorción de As en aguas naturalmente contaminadas**

La adsorción de arsénico por parte de BC-Fe, se determinó para la muestra de agua domiciliaria en un diseño de columna de lecho fijo y flujo continuo. El biocarbón (1 g, BC-Fe) se suspendió en agua a ~30 °C y se vertió en una bureta (1 cm de diámetro interno), alcanzando el lecho una altura de 6 cm. Un volumen total de 8 L de la muestra de agua se vertió a través de la columna a 25 °C a un flujo de ~ 4 mL/min (50,9 BV/h). La determinación de As en el efluente se realizó en cada muestra, recolectando cada 150 mL. Con los datos obtenidos se modeló una curva de ruptura de arsénico de flujo continuo para analizar el comportamiento dinámico del adsorbente en la muestra de agua domiciliaria contaminada con As. Sobre la base de la capacidad y los resultados de BC en la Sección 3.2.3, se optó por no realizar un ensayo con BC.

#### **4.1.4. Reutilización y estabilidad de BC y BC-Fe**

##### **4.1.4.1. Ensayos de regeneración**

La posibilidad de reutilizar los biocarbones, implica adsorberlos al máximo con arsénico (saturación) y luego, ponerlos en contacto con agentes que desorban el As de éstos, con el fin de permitir su reciclado. Para saturar los biocarbones con arsénico, se suspendió 0,1 g de BC o BC-Fe en 50 mL de soluciones de As(V) 100 mg/L. Se equilibraron (300 rpm) por 1 h a pH 7 y 25 °C. Las regeneraciones de los BC y BC-Fe

saturados con As se estudiaron equilibrándolos con tres agentes desorbentes acuosos por separado: sulfato de amonio, hidróxido de potasio y fosfato de potasio. Las desorciones se llevaron a cabo agitando (300 rpm, 12 h, 25 °C) los BC y BC-Fe saturados con As, con 50 ml de soluciones 1 M de cada uno de los agentes desorbentes. Se realizaron tres ciclos de adsorción/desorción. Los filtrados se analizaron en busca de arsénico y la cuantificación del arsénico adsorbido o desorbido se realizó por balance de masas.

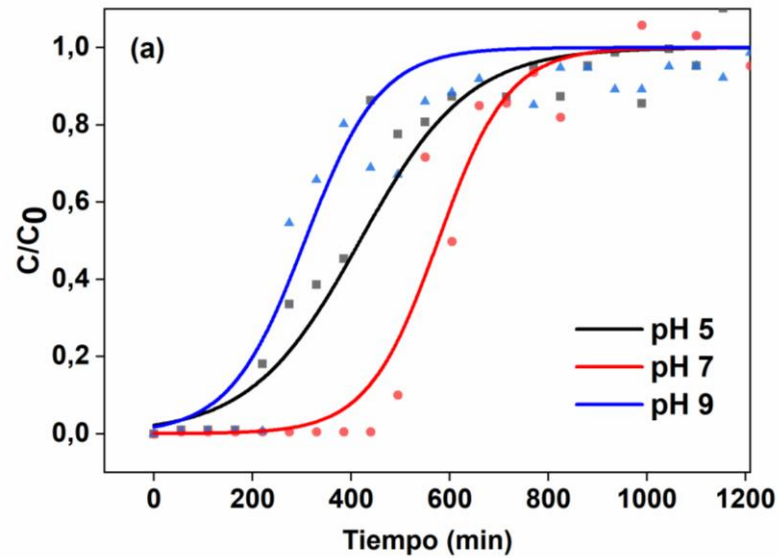
#### **4.1.4.2. Ensayos de estabilidad de BC-Fe: lixiviación del hierro**

El proceso de desorción afecta la interacción de As con el BC o el BC-Fe pero también puede incidir en la estabilidad de BC-Fe ya que el hierro de las nanopartículas podría desorberse. Se analizó el efecto de cada uno de los procesos durante la adsorción/desorción de As sobre la disolución de hierro de BC-Fe. Ésta se estudió completando tres equilibrios de sorción por lotes [1 g de BC-Fe, 50 mL de 100 mg/L As(V) a 25 °C, agitando con vortex (Bioevopeak, Jinan, China) 2000 rpm durante 2 minutos] y luego desorbiendo el BC-Fe saturado con As con 50 mL de soluciones 1 M de los agentes desorbentes: hidróxido de potasio, fosfato de potasio, hidróxido de sodio y cloruro de sodio [a 25 °C, agitando con vortex durante 2 minutos]. Los filtrados se analizaron en busca de hierro y la cuantificación de arsénico adsorbido o desorbido se realizó por balance de masas. Los experimentos se realizaron por triplicado y las barras de error estándar incluidas en los gráficos corresponden al desvío estándar de cada repetición.

## 4.2. Resultados y discusión

### 4.2.1. Adsorción de As(V) a pH 5, 7 y 9 por BC-Fe en columnas de lecho fijo a gran escala

El As(V) retenido en la columna (mg/g) se determinó mediante cálculos de balance de masa, modelando la curva de ruptura e integrando el área bajo la curva (de  $t_0$  a  $t_t$ ). Esta se obtuvo trazando la relación de concentración ( $C/C_0$ ) en función del tiempo (min) (Fig. 4.1). El tiempo de penetración de As por la columna ( $t_u$ ) se definió cuando  $C/C_0 \sim 0,01$  es decir el 1 % del afluente o el equivalente a 0,01 mg/L de As(V) eluido. Este coincide con el límite máximo de arsénico permitido por la OMS. El volumen de lecho (BV) fijo fue de 106 mL. Por lo tanto, el caudal constante de 4 mL/min equivale a 2,3 BV/h. La saturación total de los lechos ocurrió transcurridos 27, 35 y 25 BV para las columnas con soluciones a pH 5, 7 y 9, respectivamente. Las capacidades predichas por el modelo fueron 7,46, 8,42 y 8,17 mg/g para pH 5, 7 y 9, respectivamente. Los resultados se verificaron mediante cálculos de balance de masa y el desempeño completo se presenta en la Cuadro 4.2. El efecto del pH sobre la capacidad de las columnas fue 3,9 mg/g (método de balance de masa) o 1,0 mg/g (método integración de curva de ruptura). Los resultados desplegados por BC-Fe en los ensayos tipo *batch* no mostraron efectos significativos en la variación de pH 5-9 (capítulo 3, 2.2.1). Dada la escala de trabajo, no fue técnicamente posible realizar repeticiones en las columnas.



**Fig. 4.1.** Curvas de ruptura correspondientes a los ensayos con columna de lecho fijo de flujo continuo para la adsorción de As(V) en BC-Fe a pH 5, 7 y 9.  $C$  es la concentración de efluente en el tiempo (min) y  $C_0$  es la concentración inicial (mg/L).

La relación entre el tiempo equivalente a la capacidad utilizable y el tiempo equivalente a la totalidad de la capacidad estequiométrica es la fracción de la capacidad adsorptiva total del lecho y la altura del lecho utilizado hasta el punto de ruptura ( $t_u/t_t = H_b/H_t$ ). Consecuentemente,  $H_b$  es la altura del lecho en la que comienza el punto de ruptura (Geankoplis, 2003). La altura del lecho utilizable varió entre 8,67 y 11,25 cm con la variación de pH (5-9) de las soluciones contaminadas (Cuadro 4.2). Tal como fue descrito por Patel (2019), cuando el agua contaminada comienza a pasar a través de la columna, la transferencia de masa es realizada por las capas superiores del lecho. En este punto  $C/C_0 = 0$ . A medida que el As(V) ingresa en la columna, los sitios de adsorción del lecho se saturan gradualmente y la zona de transferencia de masa desciende a zonas no adsorbidas.

Cuando la concentración de efluentes se aproxima a la concentración inicial [ $(C/C_0) \sim 1,0$ ], el lecho se considera ineficaz y se requiere la regeneración o disposición final de BC-Fe.

**Cuadro 4.2.** Desempeño de BC-Fe en la adsorción de As(V) a pH 5, 7 y 9 (25 oC) en columnas de lecho fijo a gran escala.

	<b>Punto de ruptura</b>	<b>Punto de saturación</b>	<b>Capacidad de columna calculada por modelo</b>	<b>Capacidad de columna calculada por balance de masas</b>	<b>Largo de columna utilizado</b>	<b>Largo de columna inutilizado</b>
	<b>(min)</b>	<b>(min)</b>	<b>(mg/g)</b>	<b>(mg/g)</b>	<b>(cm)</b>	<b>(cm)</b>
<b>pH 9</b>	214	660	8,17	7,23	10,14	4,86
<b>pH 7</b>	395	935	8,42	11,2	8,67	6,33
<b>pH 5</b>	178	711	7,46	7,99	11,25	3,75

La columna de lecho fijo que filtró la solución de 100 mg/L de As(V) a pH 7 logró una mayor captación inicial de contaminante en comparación con los lechos que filtraron las soluciones a pH 5 y 9. Llegado el punto de ruptura, la captación disminuye rápidamente hasta alcanzar la saturación (Fig. 4.1, Cuadro 4.2). En estas condiciones experimentales, la columna que filtró la solución contaminada a pH 7, alcanzó a proveer 1580 mL de agua segura de arsénico ( $As < 10 \mu\text{g/L}$ ). Al alcanzar el punto de ruptura de la columna, BC-Fe estaría saturado con 0,5 mg/g de arsénico, calculado por balance de masas.

En la Tabla 4.3 se presentan datos de desempeño de sorción de As(V) en columna por parte de diferentes adsorbentes carbonosos. La concentración inicial de adsorbato ( $C_{de\ entrada}$ ), el caudal y el pH se informaron para el adsorbente que mostró la mejor capacidad adsortiva del lecho, comparado con el resto de las analizadas. Tal como explica Patel (2019), podemos verificar que el incremento en el  $C_{de\ entrada}$  resulta en tiempos de

ruptura y saturación de la columna más veloces. El aumento de las concentraciones de entrada genera una mayor fuerza impulsora de resistencia de la transferencia de masa y los sitios de adsorción se agotan más rápidamente. Esto reduce el volumen del efluente tratado. Sin embargo, con la información relevada no es posible establecer una relación directa entre la  $C_{de\ entrada}$  y la capacidad adsortiva del lecho. Por ejemplo, Nikic *et al.* (2019) estudiaron la performance de un biocarbón activado de origen comercial e impregnado con Fe-Mn sobre la adsorción en columna de lecho fijo de una solución de As(V) de 0,12 mg/L ( $C_{de\ entrada}$ ) a un caudal relativamente rápido (6 mL/min). Esto resultó en una capacidad de columna elevada (34 mg/g). Por otro lado, Ding *et al.* (2018) estudiaron el desempeño de un biocarbón a base de Tetra Packs enriquecido con Al sobre la adsorción en columna de lecho fijo de una solución de As(V) de 135 mg/L ( $C_{de\ entrada}$ ) a un caudal lento (1 mL/min). La capacidad de la columna en este caso fue menor (15,8 mg/g).

La relación entre la capacidad adsortiva de los biocarbones calculada con el modelo de Langmuir en ensayos *batch* y la capacidad calculada para los mismos biocarbones tras ser empaquetados en columnas de lecho fijo se informan en la Cuadro 4.3. Con la excepción de Nikic *et al.* (2019) las capacidades de lecho fijo disminuyeron un promedio de 12,6 veces la capacidad adsortiva en *Batch*. Senthilkumar *et al.* (2019) informaron que la similitud entre las capacidades *batch/columna* obtenidas para el biocarbón a base de algas podría ser debido a la cinética rápida del material sintetizado (< 30 min). Nikic *et al.* (2019) informaron un 'sorpresivo' aumento de la capacidad adsortiva de 2,3 mg/g (ensayos en *batch*) a 34 mg/g (ensayos en columna). Sin embargo, los datos de isothermas se obtuvieron empleando valores de concentración de As bajos (0,1–1 mg/L) y esta posiblemente aumente de calcularse con concentraciones de As que lleguen a saturar el material.

**Cuadro 4.3.** Comparación entre capacidades adsorptivas calculadas en ensayos de columna de lecho fijo con capacidades adsorptivas calculadas en ensayos *batch* a 25 °C.

Adsorbente	C <sub>de entrada</sub>	Flujo (mL/min)	pH	Capacidad de columna calculada por balance de masa	Capacidad de columna calculada por modelo	Capacidad en <i>batch</i> por modelo de Langmuir	Relación capacidad <i>batch</i> / capacidad columna**	Referencia	
	(mg/L)			(mg/g)	Modelo	(mg/g)	(mg/g)		
BC-Al a base Tetra Pak	135	1	3	18,3	Thomas	15,8	33,2	2,1	(Ding <i>et al.</i> , 2018)
BC-Fe	50	2	5,8	0,83	n/e*	n/e	2,16	2,6 <sup>a</sup>	(Hu <i>et al.</i> , 2015)
Carbón tioglicolado a base de caña de azúcar	0,0015	3	6	0,08183	Thomas	0,083	n/e	n/e	(Roy <i>et al.</i> , 2013)
Pellet-Fe a base de arcillas y salvado de arroz	0,5	17	5		Thomas	0,43	5,4	12,6	(Te <i>et al.</i> , 2017; Te <i>et al.</i> , 2018)
BC-Fe en nano fibras	0,275	2,26	6,7	n/e	Bed volume	n/e	93,94	n/e	(Lin <i>et al.</i> , 2019)
BCA-Fe-Mn	0,12	6	8,22	n/e	Thomas	34	2,3	0,1	(Nikic <i>et al.</i> , 2019)
BCA-Fe	0,25	10,8	n/e	0,47	n/e	n/e	1,43	3,0 <sup>a</sup>	(Kalaruban <i>et al.</i> , 2019)
BC a base de alga	25,00	5	n/e	8,12	Thomas	8.16	7.67	0.9	(Senthilkumar <i>et al.</i> , 2019)
BC a base de caparazón de cangrejo	80	5	n/e		Thomas	2,85	17,2	6,0	(Yan <i>et al.</i> , 2018)
<i>Guadua chacoensis</i> Bamboo			9	7,23		8,17	n/e	n/e	
Fe-biochar	100	4	7	11,2	Curva de ruptura	<b>8,42</b>	<b>90</b>	10,7	Esta tesis
			5	7,99		7,46	n/e	n/e	

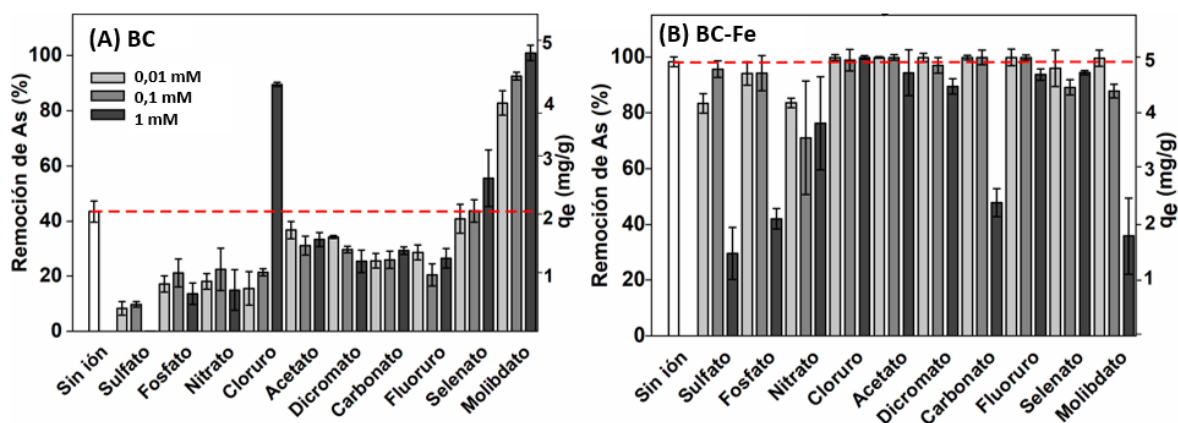
\* n/e= no especifica. \*\* Calculado entre las capacidades adsorptivas de Langmuir y del modelo utilizado en el ensayo de columna por excepción de (a) el cual fue calculado entre la capacidad adsorptiva de Langmuir y la capacidad adsorptiva calculada por balance de masas [= capacidad adsorptiva en *batch*/capacidad adsorptiva en columna].

#### 4.2.2. Ensayo en aguas multicomposicionales artificialmente contaminadas: efecto de la presencia de iones competitivos sobre la afinidad de BC y BC-Fe por As(V)

La Figura 4.2 muestra el efecto de la presencia de diez iones en concentraciones bajas, medias y altas (0,01, 0,1 y 1 mM, respectivamente) sobre la afinidad de BC y BC-Fe en la eliminación de 10 mg/L As(V). En aguas monocomposicionales (mostradas como 'sin ión' en el gráfico), la adsorción de As(V) por parte de BC-Fe fue completa ( $98 \pm 2$  %), mientras que la de BC fue del  $43 \pm 4$  %.

En presencia de cada ion, la afinidad del arseniato por BC aumenta o disminuye, en comparación con el control (sin ion) [Fig. 4.2: A]. La presencia de  $\text{MoO}_4^{2-}$  en solución aumentó la adsorción de As(V) por BC y, al aumentar su concentración, se incrementó la eliminación de As(V). Esto podría deberse al aumento de la fuerza iónica de la solución. Las altas concentraciones de cloruro también realzaron la afinidad de As(V) por BC. Las soluciones de cloruro fueron preparadas con cloruro de magnesio. Es posible que el  $\text{Mg}^{2+}$  depositado en la superficie del biocarbón o en la solución fueran responsables de formar un arseniato de magnesio estequiométrico insoluble en agua, presente como  $\text{Mg}(\text{HAsO}_4)_2$  o  $(\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$  [ $K_{ps} = 8.16 \times 10^{-22}$ ]. Fang (2014) y Jiang *et al.* (2018) informaron este comportamiento para la sorción de fosfato en presencia de  $\text{Mg}^{2+}$ .



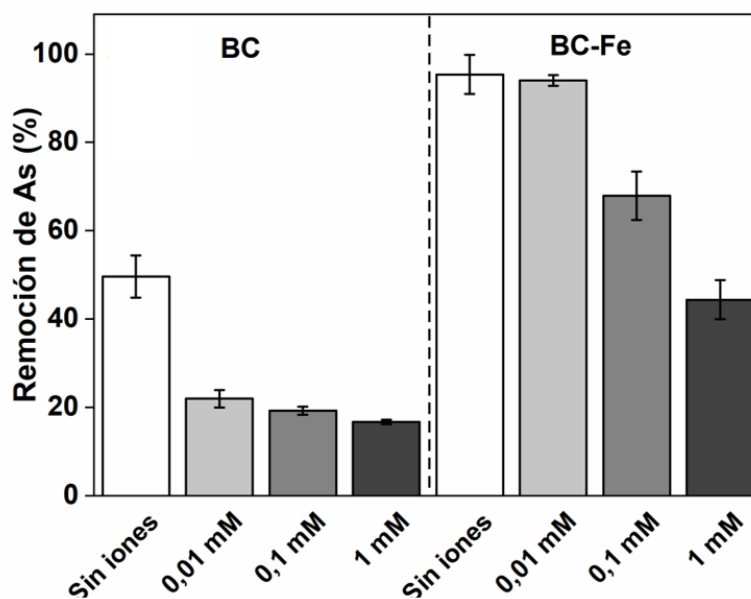


**Fig. 4.2.** Efecto individual de la presencia de iones (sulfato, fosfato, nitrato, cloruro, acetato, dicromato, carbonato, fluoruro, selenato y molibdato) sobre la adsorción As(V) en solución por (A) BC y (B) BC-Fe.

En presencia individual de sulfato, fosfato, nitrato, acetato, dicromato, carbonato y fluoruro, la adsorción de As(V) por BC disminuyó en comparación con el control. Se destaca que, con excepción del sulfato, al incrementar la concentración de iones de 0,01 a 1 mM, se mantuvo constante la eliminación de arsénico. La presencia de sulfato afectó notablemente la inmovilización de la sorción de As(V) en BC; un 0,01 mM de sulfato tuvo el mismo efecto que 1 mM de fosfato o nitrato. La presencia de  $\text{SeO}_4^{2-}$  en la solución no afectó la sorción de As(V).

El efecto individual de la presencia de iones sobre la afinidad de BC-Fe por el As(V) también mostró diferentes tendencias (Fig. 4.2: B). La presencia de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  en soluciones no influyó en la adsorción de As(V). Además,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{SeO}_4^{2-}$  mostraron efectos despreciables, disminuyendo la adsorción de As(V)  $\sim 3\%$ , sólo con concentraciones de iones altas (1M). El PZC de BC-Fe es 4, por tal motivo, al pH utilizado

en estos experimentos (pH = 7) la superficie se encuentra con carga neta negativa. A pH 7-9, hay mayor proporción de oxhidrilos deprotonados sobre la superficie de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lo cual genera mayor repulsión electrostática. Con la excepción de nitrato, la baja concentración de iones (0,01 mM) no inhibe la adsorción de As(V) por parte de BC-Fe. Frente a concentraciones de iones 1 mM, la influencia de estos sobre la adsorción de As(V) por BC-Fe se puede representar en orden decreciente:  $SO_4^{2-} = MoO_4^{2-} = PO_4^{3-} \geq CO_3^{2-} > NO_3^- > Cr_2O_7^{2-} > F^- = SeO_4^{2-}$ . En presencia de 1mM de sulfato, la adsorción de As(V) se redujo drásticamente hasta ~ 30 %. La presencia de molibdato, fosfato o carbonato (1 mM) disminuyó la afinidad de BC-Fe por As(V) en un ~ 40, 40 y 45 %, respectivamente. Las cuantificaciones de  $MoO_4^{2-}$  y  $PO_4^{3-}$  llevadas a cabo después de la sorción se muestran en la sección 4.1.2.2. A concentraciones elevadas, existe competencia por los sitios adsorptivos. Los sulfato, molibdato y fosfato, al igual que los arseniatos, son oxianiones tetraédricos, que forman complejos quimisorbidos a los grupos hidroxilo de la superficie de la magnetita depositada sobre BC-Fe (Kalaruban *et al.*, 2019; Nikic *et al.*, 2019; Senthilkumar *et al.*, 2019).



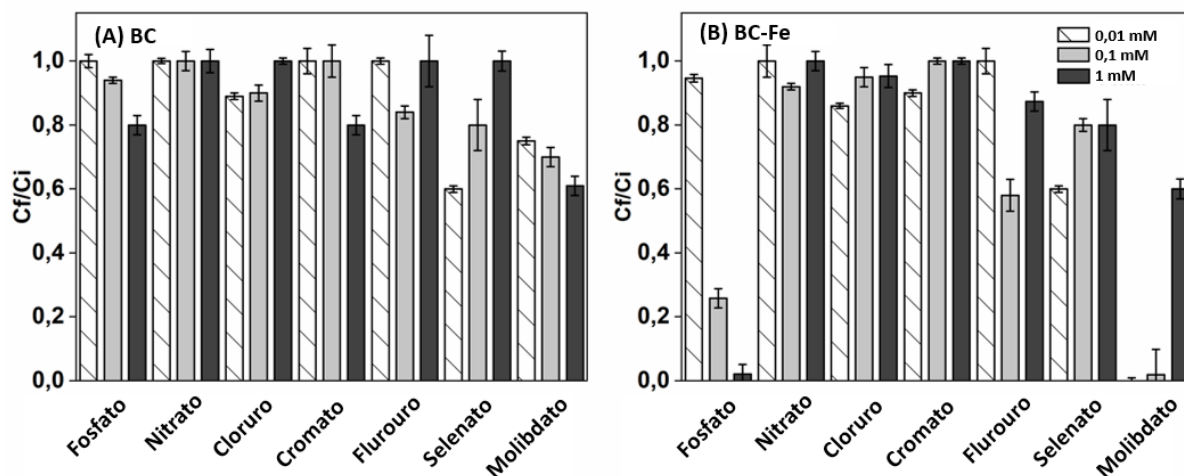
**Fig. 4.3.** Efecto de la presencia simultánea de diez iones (sulfato, fosfato, nitrato, cloruro, acetato, dicromato, carbonato, fluoruro, selenato y molibdato) sobre la adsorción de As(V) en solución acuosa por BC o BC-Fe.

El efecto de la presencia simultánea de diez iones competitivos mezclados en tres concentraciones diferentes sobre la adsorción de As(V) en solución acuosa por BC y BC-Fe se presenta en la Figura 4.3. La presencia de diez iones, incluso a 0,01 mM, afectó notablemente la afinidad del As(V) por BC, reduciendo su adsorción desde un ~ 50 % (control sin ion) a un ~ 22 % (1 mM de cada ion). Sin embargo, la concentración creciente (de 0,01 a 1 mM), y por lo tanto el aumento de la fuerza iónica del sistema, no pareció tener un efecto significativo sobre la adsorción de As(V); la remoción de arsénico se mantuvo elevada a pesar de la creciente concentración de iones. Por el contrario, la presencia de diez iones en concentraciones bajas (0,01 mM) no modificaron significativamente la preferencia de BC-Fe por la adsorción del arseniato y la eliminación se mantuvo por encima del 90 %.

En presencia de diez iones en concentraciones elevadas (1 mM), la remoción de As(V) disminuyó al 50 %.

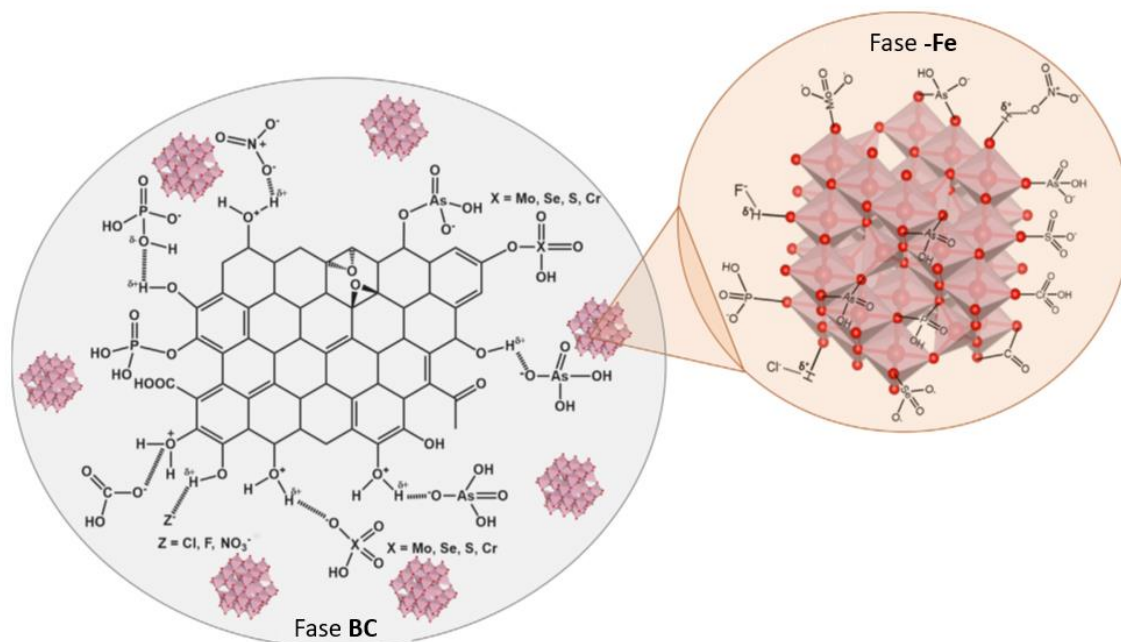
El efecto de la presencia de iones sobre la afinidad por As(V) es mayor para BC que para BC-Fe. Ambos biocarbones son adsorbentes multifásicos, sin embargo, como BC-Fe se encuentra impregnado con nanopartículas de magnetita éstas exponen hidroxilos hacia la fase acuosa. En concordancia con las revisiones bibliográficas de Asere *et al.* (2019) y Mohan *et al.* (2014), la impregnación de biocarbones con óxidos (*i.e.*, hierro o aluminio) incrementa la eficiencia en la remoción de contaminantes aniónicos. Esta fase tiene mayor afinidad por la adsorción de aniones que la fase carbonosa o de sílice, las cuales predominan en BC. La quimisorción de As(III/V) sobre magnetitas ha sido minuciosamente estudiada (Karunanayake *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2015). Las partículas de magnetita constituyen sitios adsortivos que aumentan la superficie específica de BC-Fe, incrementando las zonas disponibles para interacciones electrostáticas. Éstas pueden generar interacciones de As más fuertes en BC-Fe, en comparación con BC. Además, la capacidad adsortiva Langmuir de As(V) de BC-Fe es superior a la de BC ( $q_e$ , 90 y 49 mg/g, respectivamente). Así, la contribución relativa de cada ion competitivo sobre la afinidad por el As(V) de BC, en comparación con BC-Fe, es casi 1:2.

En relación con la adsorción de cada ion competitivo, BC no adsorbió nitrato, cloruro y fluoruro (Fig. 4.4: A). El fosfato y el cromato fueron ligeramente eliminados a altas concentraciones de iones (1M). El molibdato fue eliminado parcialmente y, al aumentar su concentración (de 0,01 a 1 mM), su adsorción aumentó al igual que la del arseniato.



**Fig. 4.4.** Cuantificación de iones competitivos en tres concentraciones (0,01, 0,1 y 1 mM) con (A) BC y (B) BC-Fe en una solución acuosa de 10 mg/L As(V). *Referencias:*  $C_f/C_i$  es la relación entre la concentración final ( $C_f$ ) y la inicial ( $C_i$ ).

Tanto BC como BC-Fe adsorbieron fosfato y el molibdato. Los aniones arseniato, molibdato y fosfato tienen una geometría similar y competirán por los mismos sitios adsorptivos. Esta competencia entre fosfato y arseniato se documentó en biocarbones a base de chips de nogal americano impregnados con Fe (Hu *et al.*, 2015), y en biocarbones a base de Abeto de Douglas impregnado con Fe/Mg LDH (Rahman *et al.*, 2021) o con Mg/Fe/Cl LDH (Jiang *et al.*, 2015). Los nitratos, fluoruros y cloruros tienen afinidades menores por los hidroxilos superficiales de la magnetita ya que su adsorción se produce principalmente a través de enlaces de hidrógeno, tal como describen Bombuwala Dewage *et al.* (2018).



**Fig. 4.5.** Posibles interacciones de sorción de los contaminantes competitivos y el arsénico sobre las fases carbonosas y ferrosas del BC o BC-Fe, según corresponda (Alchouron *et al.*, 2021).

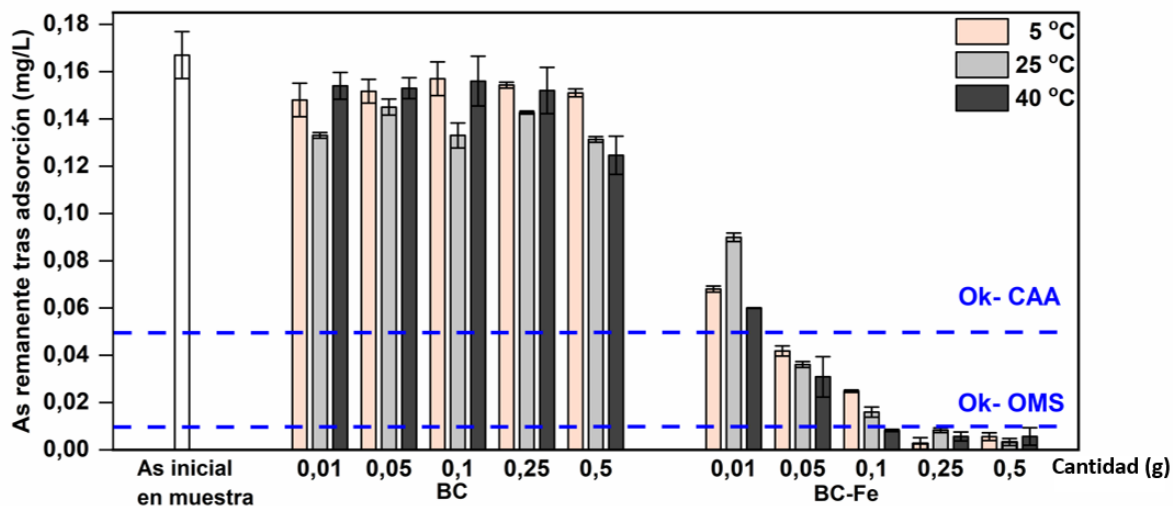
Las posibles interacciones de sorción de los contaminantes competitivos y el arsénico sobre las superficies de BC y BC-Fe se esquematizan en la Figura 4.5. Se proponen mecanismos de adsorción que incluyen atracciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, así como enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno a anillos fenólicos del BC. Sobre la fase ferrosa domina la quimisorción para el fosfato, molibdato, selenato y cromato. Las atracciones electrostáticas y los puentes de hidrógeno pueden interactuar en la atracción por nitrato, fluoruro y cloruro. En simultáneo, debe ser también tenida en cuenta la precipitación estequiométrica entre los oxianiones fosfato, molibdato, selenato y cromato y de los metales (Mg, Ca y Fe).

### 4.2.3. Ensayos de adsorción de As en aguas naturalmente contaminadas

#### 4.2.3.1. Ensayos en *batch*: efecto de la variación en la dosis y la temperatura de contacto adsorbente/adsorbato

El efecto de la variación en las cantidades de BC o BC-Fe (0,01–0,5 g) y las temperaturas de contacto (5, 25 y 40 °C) adsorbente/adsorbato sobre la adsorción de As de una muestra de agua de canilla naturalmente contaminada (0,17 mg/L  $\pm$  0,01) se muestra en la Fig. 4.6. El aumento en la cantidad de adsorbente en las muestras de agua de 50 mL tuvo un efecto despreciable sobre la adsorción de As por BC, sin embargo, aumentó la remoción por parte de BC-Fe y, consecuentemente, disminuyó el As remanente en solución. En las condiciones de ensayo, BC no logró reducir la concentración de arsénico a niveles seguros o cercanos a niveles seguros (*i.e.*, OMS y CAA, trazo azul). Sin embargo, una dosis de 2 g/L (0,1 g de BC-Fe en 50 mL de solución) fue suficiente para proporcionar agua segura a 40 °C, según la sugerencia de la OMS. Sólo se requieren 5 g/L de BC-Fe para proporcionar agua segura en todas las temperaturas.

La muestra de agua contiene 58 mg/L (0,6 mM) de sulfato. Esta concentración es *ligeramente* alta considerando las condiciones simuladas en la sección 4.2.2, donde la presencia de sulfato disminuyó la adsorción de As(V) por BC y BC-Fe. Dicho nivel de sulfato podría explicar la baja adsorción de arsénico por BC en los ensayos *batch*.



**Fig 4.6.** Efecto de la variación en las cantidades de BC o BC-Fe (0,01–0,5 g) y las temperaturas de contacto (5, 25 y 40 °C) adsorbente/adsorbato sobre la adsorción de As de una muestra de agua de canilla, naturalmente contaminada ( $0,17 \pm 0,01$  mg/L).

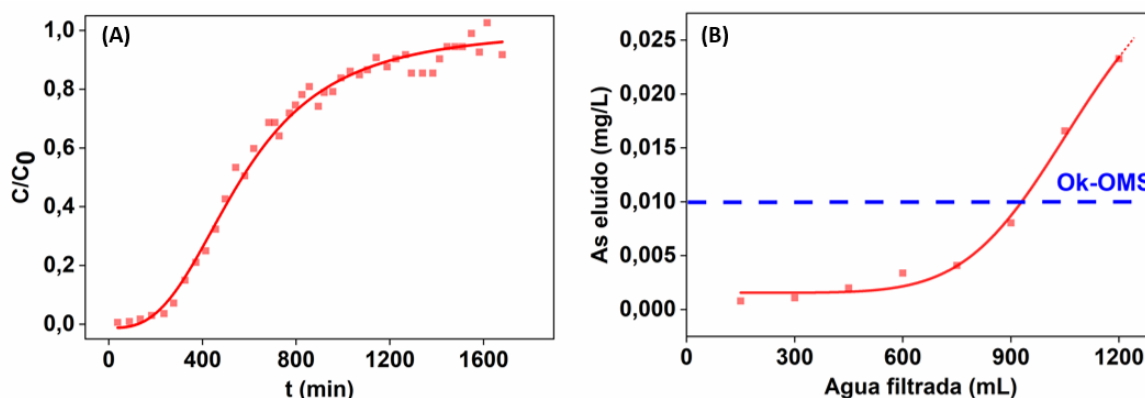
La sorción de As para BC-Fe es endotérmica. En sistemas simulados, se informó que las capacidades adsorptivas de Langmuir aumentan de 51 mg/g a 5 °C a 457 mg/g a 40 °C (sección 3.2.3). Los resultados de este ensayo sostienen los anteriores en aguas naturalmente contaminadas. Esto indica que el aumento de temperatura de contacto BC-Fe/As incrementa la adsorción y disminuye el contaminante remanente en solución. Cabe destacar que este rango de temperaturas abarca el hallado en la naturaleza en estado líquido, siendo su límite superior, apropiado para la ingesta humana.

#### 4.2.3.2. Ensayos en columnas

El estudio de adsorción de flujo continuo en lecho fijo de BC-Fe, permitió evaluar el comportamiento dinámico del adsorbente en agua domiciliaria, naturalmente contaminada con As. El desempeño del lecho se evaluó modelando una curva de ruptura



(Fig. 4.7) y se estableció el punto de ruptura en 0.01 mg/L (recomendación OMS). Como resultado, 1 g de BC-Fe fue suficiente para proveer 960 mL de agua segura para beber, equivalente a 203,8 BV.



**Fig. 4.7.** Ensayo de adsorción de As de una muestra de agua naturalmente contaminada en columna de lecho fijo (BC-Fe). (A) Curva de ruptura: la relación  $C/C_0$  en el tiempo filtrado a  $\sim 4$  mL/min, y (B) ampliación del gráfico A desplegando: As eluido por la columna (mg/L) en función del volumen de agua filtrada (mL). *Referencias:*  $C$ = concentración de As;  $C_0$ = concentración inicial de As.

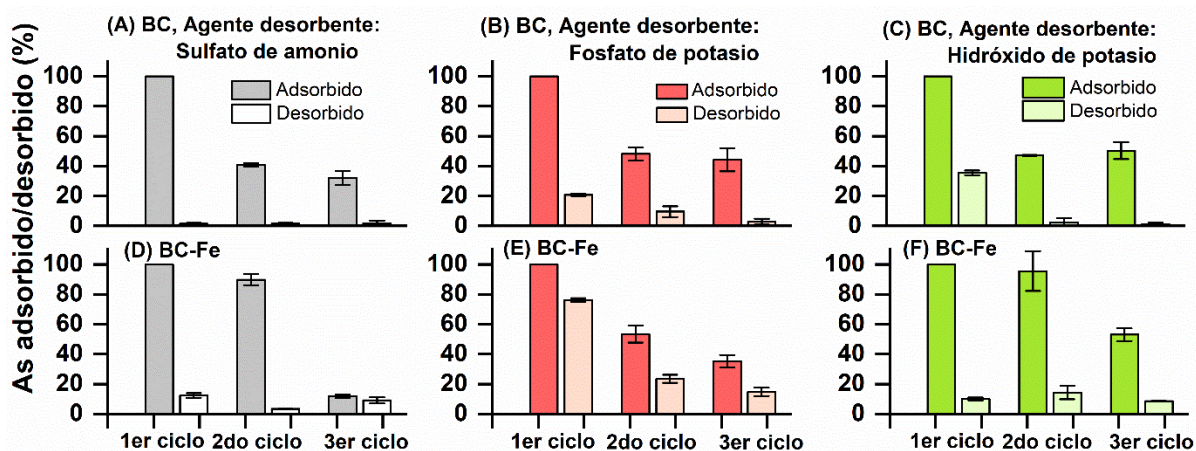
**Disposición final del lecho.** La Argentina se basa en la ley 24501 de residuos peligrosos y en el decreto 831/93 (Decreto 831/93, 1993) para determinar la peligrosidad de los residuos sólidos. Allí se sigue el procedimiento de lixiviación de toxicidad específica (TCLP) desarrollado por USEPA (EPA, 1992). El máximo permitido en el eluido (acético/agua) debe ser menor a 100 veces el límite aceptado en el agua potable (*i.e.*, 1000  $\mu\text{g/L}$  de As). Una vez que la concentración de arsénico eluido es superior a 10  $\mu\text{g/L}$ , el adsorbente BC-Fe debe ser reemplazado. Basado en cálculos de balance de masa, en este punto BC-Fe se encontraría saturado con 19,5  $\mu\text{g}$  de As/g de BC-Fe. Cabe destacar que el

residuo contiene menos arsénico que el límite máximo aceptado. Por lo tanto, al tratarse de un residuo no peligroso, BC-Fe podría desecharse como residuo sólido urbano. Es recomendable su reutilización dentro de matrices diferentes y hay trabajos como el de Nguyen *et al.* (2021) donde proponen incluirlos dentro de ladrillos de concreto.

#### **4.2.4. Reutilización y estabilidad de BC y BC-Fe**

##### **4.2.4.1. Ensayos de regeneración**

En la Figura 4.8 se muestra el As adsorbido (%) por BC y BC-Fe y desorbidos (%) de BC y BC-Fe por acción individual de tres agentes desorbentes: sulfato de aluminio (A, D), fosfato de potasio (B, E) e hidróxido de potasio (C, F) en tres ciclos consecutivos de adsorción/desorción. Tras el primer ciclo de adsorción en BC-Fe, el As(V) fue removido en su totalidad. Por lo tanto, la cantidad de As sobre BC-Fe fue de 50 mg/g [0,1 g de biocarbón en 50 mL de solución de As(V) 100 mg/L]. El BC adsorbió un total de 15 mg/L y quedó saturado con 7,5 mg/g. A los fines de comparar el desempeño de los adsorbentes y los agentes desorbentes durante los ciclos de sorción-regeneración,  $q_{max}$  se consideró como el 100 % del As en cada sistema. Las capacidades adsorptivas de Langmuir a 25 °C para BC-Fe y BC fueron de 90 y 49 mg/g, respectivamente (Sección 3.2.3). Las regeneraciones, cuando la máxima capacidad adsorbente no está completamente saturada de As, pueden ser más desafiantes ya que el primer contacto adsorbente/adsorbato ocurre en los sitios donde las interacciones son más fuertes (bidentadas). Por consiguiente, no estarán disponibles para que los agentes desorbentes afecten sus interacciones.



**Fig. 4.8.** Ensayos de regeneración del material. As adsorbido (%) por BC y BC-Fe y desorbidos (%) por tres agentes desorbentes: sulfato de aluminio (A, D), fosfato de potasio (B, E) e hidróxido de potasio (C, F) en tres ciclos consecutivos de adsorción/desorción. El 100 % se basó en el  $q_{max}$  adsorbido en el primer contacto con el As.

La cantidad de As extraída de BC por los tres agentes desorbentes fue baja (Fig. 4.8: A-C). En el primero ciclo, el hidróxido de potasio logró desorber un 37 % del As adsorbido a BC, mientras que el fosfato de potasio y el sulfato de amonio desorbieron un 20 y un 2 %, respectivamente. La acción del hidróxido generó un pH básico, lo cual afectó la quimisorción As/BC. Posiblemente, el arseniato adsorbido a las fases carbonosas y de silicio del BC tienen energías de enlace más fuertes que la de los fosfatos y sulfatos. Esto explicaría la baja capacidad desorbente del fosfato de potasio y del sulfato de amonio. En todos los casos, luego del 1er ciclo de tratamiento, la adsorción de arsénico por BC se reduce en un ~ 50 % y se mantiene en el tercer ciclo. El As se encuentra fuertemente ligado, por ligaduras bidentadas, las cuales resisten la extracción, reduciendo así la

adsorción de As ciclo por ciclo. La capacidad del biocarbón no colapsa y el arsénico todavía puede ser adsorbido.

Los estudios de regeneración del BC-Fe mostraron una tendencia distinta entre los ciclos donde se empleó fosfato de potasio como agente desorbente en comparación con los que emplearon sulfato de amonio e hidróxido de potasio (Fig. 4.8: D-F). El fosfato de potasio resultó ser superior, removiendo desde el 80 al 50 % As/BC-Fe entre el 1er y 3er ciclo. Como ya se mencionó, los fosfatos y arseniatos son aniones tetraédricos que compiten por los sitios adsorptivos de la magnetita. Ciclo a ciclo, partes del As se ligan estrechamente y resisten el proceso de desorción, reduciendo así la adsorción de As. El sulfato de amonio y el hidróxido de potasio sólo desorbieron un  $\sim 17$  y  $\sim 10$  % de As, respectivamente, durante el primer ciclo. A pesar de que BC-Fe se encontraba cargado con todo el As disponible en solución ( $q_{max} = 50$  mg/g), no estaba totalmente saturado ( $q_e = 90$  mg/g) y, por lo tanto, puede continuar adsorbiendo.  $q_e$  se completa recién en el segundo ciclo y esto explica la disminución de la adsorción de As en el tercer ciclo.

El uso del biocarbón determina el agente desorbente apropiado para la regeneración. En particular, es difícil determinar si BC o BC-Fe se regenera con mayor facilidad. En este trabajo, los tres agentes desorbentes lograron una regeneración parcial de los adsorbentes, con diferentes poderes de desorción (*i.e.*, sulfato de amonio < hidróxido de potasio < fosfato de potasio), revelando la estabilidad de las interacciones As(V)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BC o As(V)-O-BC. Este último resultó el más efectivo para BC-Fe. El empleo de ácidos o bases fuertes, como HCl y NaOH, son efectivos como agentes desorbentes de arsénico ligado a biocarbones impregnados con óxidos de Fe (Anirudhan & Unnithan, 2007; Verma & Singh, 2019). Sin

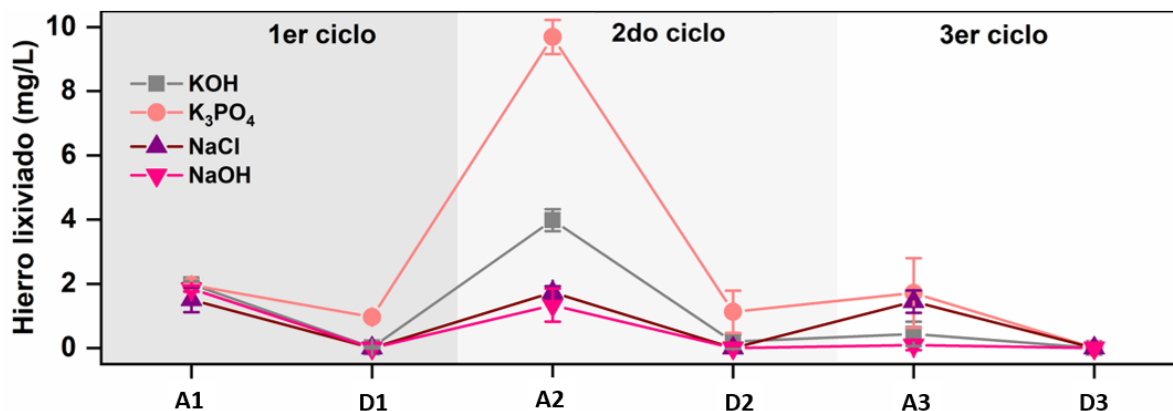
embargo, las concentraciones muy ácidas o básicas podrían afectar  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , lixiviando los óxidos de hierro y reduciendo la capacidad de reutilización.

#### **4.2.4.2. Ensayos de estabilidad del material: lixiviación del hierro**

Tal como se mencionó en el apartado anterior, es importante cuantificar el hierro lixiviado (mg/L) de BC-Fe hacia la fase acuosa. La lixiviación de hierro se estudió durante tres ciclos de adsorción (A)-desorción (D) consecutivos, empleando cuatro agentes desorbentes: KOH,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , NaCl y NaOH (Fig. 4.9). En todos los ciclos, la disolución parcial de hierro del adsorbente fue mayor durante el contacto con la altísima concentración 100 mg/L-As(V) que con los agentes desorbentes 1 M. En el 2do ciclo de adsorción, el hierro que se lixivió de la solución previamente en contacto con  $\text{K}_3\text{PO}_4$  fue de 9,6 mg/L. Esta cantidad fue mucho mayor que los previamente contactados con KOH (3,98 mg/L), NaCl (1,7 mg/L) y NaOH (1,3 mg/L). La desorción con fosfato de potasio modificó las características del material, lo cual puede afectar la eficiencia de la regeneración del adsorbente. No hay diferencias significativas en la lixiviación de hierro durante el tercer ciclo de adsorción/desorción. La lixiviación de hierro en el 3er ciclo fue nula. El contacto de BC-Fe con soluciones de NaCl y de NaOH tuvieron menor efecto sobre la lixiviación del hierro. El efecto ambiental de la lixiviación con Fe se discutió previamente en la sección 3.2.4.

Ante altas concentraciones de solución ácida o básica,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  lixivian parcialmente de los óxidos de hierro, reduciendo la reutilización del material. Tal como se mencionó en la sección 3.2.4., podrían formarse compuestos estequiométricos de As-Fe,

precipitar y depositarse nuevamente sobre BC-Fe. Esto se intensificaría en condiciones saturadas de As.



**Fig. 4.9.** Cuantificación del hierro lixiviado (mg/L) de BC-Fe hacia la fase acuosa durante tres ciclos de adsorción (A)-desorción (D) consecutivos empleando cuatro agentes desorbentes (KOH, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaCl y NaOH).

#### 4.3. Conclusiones parciales

- Las capacidades de las columnas de gran escala de BC-Fe oscilaron entre 8,2 y 7,5 mg/g, viéndose ligeramente afectadas por el cambio de pH de 5 a 9.
- El efecto de la presencia de iones sobre la afinidad de los adsorbentes por As(V) fue mayor para BC que para BC-Fe.
- Con la excepción del nitrato, la presencia individual de iones a bajas concentraciones (0,01 mM) no inhiben significativamente la adsorción de As(V) por BC-Fe.
- La presencia simultánea de diez iones en concentraciones bajas (0,01 mM) no modificó la preferencia de BC-Fe por el arseniato. La eliminación de As permaneció por encima del 90 %.

- La impregnación con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mejoró la afinidad de los adsorbentes por el arseniato como también por fosfato, molibdato, dicromato y selenato. Esto reafirma que BC-Fe proporcionaría agua potable, segura de As, en diversos medios acuosos.
- Se propusieron mecanismos de adsorción que incluyeron atracciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, así como enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno a anillos fenólicos del BC.
- La columna empaquetada con 1 g de BC-Fe fue capaz de proveer 960 mL (203,8 BV) de agua potable de una muestra con 17 veces más As que el recomendado por la OMS. Después de este tratamiento, BC-Fe se considera un residuo sólido urbano y puede desecharse dentro de un contenedor doméstico o su incorporación en materiales inertes.
- El fosfato de potasio fue el agente desorbente más efectivo en la regeneración de BC-Fe.

## Capítulo 5: Ensayos de adsorción de arsénico, 3<sup>er</sup> screening para uso





## Introducción

Capítulo a capítulo, se han logrado dar pasos que permitieron concluir que las cañas de descarte de *G. chacoensis* fueron apropiadas para generar biocarbones impregnados, mediante una técnica de co-precipitación de  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ . De este modo, BC-Fe fue capaz de proveer aguas seguras para beber y podría emplearse en la remediación de aguas en nuestro país, ya que no requiere el proceso complejo y costoso de activación química.

Con el avance de los resultados, se llevó adelante un proyecto de Investigación y Desarrollo (I+D). Es decir, conocer el material exhaustivamente y plantear un uso que determine las limitaciones en su desempeño. Nuestro propósito principal fue ofrecer una alternativa capaz de proveer agua segura a poblaciones rurales y dispersas de la Argentina. Si bien las aguas de nuestro país son diversas, es posible establecer pautas que determinen la eficiencia de un material en un país tan extenso como el nuestro.

El origen del As en las aguas subterráneas de la Argentina es atribuido a la actividad volcánica ocurrida en los Andes durante el Cuaternario (Bundschuh *et al.*, 2012; Litter *et al.*, 2019). Como consecuencia, en la llanura Pampeana se acumularon grandes depósitos de vidrios volcánicos que contienen As. A lo largo de períodos de tiempos geológicos y bajo condiciones favorables, el As se disolvió y precipitó o se adsorbió sobre compuestos de Fe, Al y Mn. Eventualmente, pueden ocurrir procesos de desorción del As de estos compuestos, en respuesta a cambios en las condiciones geoquímicas en el tiempo y en el espacio. La mayor movilización ocurre en ambientes con alto pH, controlado por aguas subterráneas alcalinas bicarbonatadas, bajo condiciones oxidantes (Litter *et al.*, 2019).

Las concentraciones informadas, en aguas naturalmente contaminadas del país, son superiores a 2000 µg/L (San Antonio de Los Cobres, Salta; Santos Lugares, Santiago del Estero y Los Pereyra, Tucumán) [Litter *et al.*, 2019]. Los *ca.* 1 millón de km<sup>2</sup> que abarca la llanura Chaco-Pampeana de la Argentina corresponden al área más grande del mundo, con concentraciones elevadas de As en agua subterráneas (Bundschuh *et al.*, 2012) y a la zona más afectada del país (Córdoba, Santiago del Estero, Chaco, Salta, Tucumán, Santa Fe y La Pampa; siendo las tres primeras, las provincias con las concentraciones más elevadas) [Litter *et al.*, 2019]. El llano es muy uniforme en cuanto a morfología, composición sedimentológica y su recarga de aguas subterráneas. Las condiciones redox de los acuíferos van de moderadamente reductoras a oxidantes, por lo que As(V) es la especie predominante (Bundschuh *et al.*, 2012). Esta región también está densamente poblada, con al menos 20 % de los habitantes con necesidades básicas insatisfechas. El agua subterránea, que presenta una alta concentración de As, es el único recurso disponible durante todo el año para la mayor parte de las poblaciones rurales y dispersas de esta zona. Por ello, en Santiago del Estero y Santa Fe se detectaron altos niveles de As en el agua, alimentos y hasta en la orina (Carballo *et al.*, 2006; Swiecky *et al.*, 2006).

La presencia natural de As en las aguas subterráneas argentinas se encuentra acompañada de otros iones, los cuales podrían o no afectar su movilización. Existe una correlación positiva entre la presencia de As y F en aguas subterráneas (Osicka *et al.*, 2002; Puntoriero *et al.*, 2015). En aguas subterráneas al suroeste de la Llanura Chaco-Pampeana, el As oscila entre 0,05-0,2 mg/L y el F entre 1,3-3,2 mg/L, respectivamente (Puntoriero *et al.*, 2015). Cuando el F supera 1 mg/L, deja de ser beneficioso para la salud, causando enfermedades como la fluorosis ósea, sobre todo en niños durante sus primeros años de

crecimiento (Kabir *et al.*, 2020). Al mismo tiempo, se asocia una moderada correlación positiva entre presencia de As y Fe (Blanes & Giménez, 2006). En general, el agua subterránea sólo contiene  $\text{Fe}^{2+}$  disuelto (a veces  $\text{FeOH}^+$ ) y, cuando el pH es ligeramente alto, el hierro disuelto es casi imperceptible. La concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en el agua subterránea varía entre 0 y 10 mg/L y los contenidos superiores a 0,5 mg/L pueden ser nocivos o desagradables por su sabor metálico o color (Carretero & Kruse, 2015; Custodio & Llamas, 1976). Por otro lado, en las últimas décadas, los aportes de N o P por la intensificación de la actividad agropecuaria y la fertilización descontrolada, coinciden con una tendencia a la hipereutrofia (Volpedo & Fernandez Cirelli, 2013). El estado trófico de un cuerpo acuoso se puede definir por diversos criterios, tales como la claridad del agua, demanda biológica de oxígeno, cantidad de clorofila, P total y N total (Forsberg & So, 1980). La dureza es otra característica habitual en las aguas subterráneas, la misma proviene de la sobresaturación de calcita y dolomita (Puntoriero *et al.*, 2015). Las aguas subterráneas argentinas contienen a su vez otros elementos traza disueltos, tales como Mo y V, así como iones de origen antropogénico Cr, Cu y Pb (Puntoriero *et al.*, 2015). Al mismo tiempo, el agua presenta variaciones estacionales, a tener en cuenta frente al consumo (Schenone *et al.*, 2007) y su consecuente técnica de purificación.

La universidad desempeña un papel central, tanto en la investigación básica como aplicada. Esta última, depende de la primera y del destino al que se dirija. Este proceso, también denominado transferencia tecnológica, es el recorrido de una investigación aplicada para brindar a la sociedad el *spin-off* de su innovación y, como consecuencia, recortar la brecha entre el laboratorio universitario y la industria. Validar el I+D es un paso crucial que debe superar la escala de laboratorio. En última instancia, la industria, el

mercado y su consecuente viabilidad técnica y económica serán determinantes para la posible implementación de la innovación.

En el presente capítulo se analizan y evalúan propuestas de transferencia tecnológica del material seleccionado, BC-Fe. Se buscará analizar y evaluar propuestas de transferencia tecnológica para BC-Fe, en el tratamiento y remoción de arsénico en aguas contaminadas desde una visión 1- tecnológicamente factible, 2- humanamente deseable y 3- financieramente viable. Esto implica la concreción del I+D y el escalado del paquete tecnológico. Las tecnologías disponibles para la filtración de agua doméstica se diseñan para entornos urbanos que requieren el tratamiento de aguas a mayor escala. A menudo, se reportan adsorbentes con alta capacidad de adsorción de As y provisión de agua libre de este contaminante (Bundschuh *et al.*, 2011; Ding *et al.*, 2018; Morgada *et al.*, 2009). Dichos adsorbentes se incluyen en cartuchos domésticos para su uso en jarras (Li *et al.*, 2016; Nauta, 2011; Robertson & Florence, 1998), filtros bajo mesada (Tsukamoto & Gatlin, 2014) y cápsulas insertas en tuberías (Cullen *et al.*, 1984), entre otras. Dado que el diseño de estos productos aumenta los costos y dificulta la adquisición masiva, el cartucho con BC-Fe debe ser una solución de bajo costo, doméstica y aplicable a zonas aisladas.

## **5.1. Metodología**

### **5.1.1. Ensayos con BC-Fe en diversas aguas argentinas**

Con el fin de poner a prueba la factibilidad tecnológica, se realizó un ensayo que analizó el desempeño de BC-Fe en aguas simuladas a las de diferentes regiones del país. Para ello, se elaboraron soluciones multicomposicionales conteniendo una cantidad fija de As (300 µg/L) y variaciones en cuanto a la presencia o ausencia de dureza, flúor, hierro y

nitrito. De este modo, se abarca el espectro de aguas del país y su correlación con zonas geográficas previamente caracterizadas. La composición de las soluciones se detalla en la Cuadro 5.1.

**Cuadro 5.1.** Composición de las soluciones empleadas en ensayo 4.1.1.1. Se especifica la variable simulada y en los casos 7-9 se correlaciona con aguas de características químicas similares.

N <sup>o</sup> y descripción de solución	Comparación	Composición
1- Control	-	[As]-300 µg/L
2- Flúor	-	[As]-300 µg/L, [F]-10 mg/L
3- Ferrosa	-	[As]-300 µg/L, [Fe]-0,5 mg/L
4- Eutrófica	-	[As]-300 µg/L, [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]-1 mg/L
5- Dura	-	[As]-300 µg/L, [Ca]-250 mg/L, [Mg]-250 mg/L
6- Semidura dura	-	[As]-300 µg/L, [Ca]-125 mg/L, [Mg]-125 mg/L
7- Dureza + flúor	Costa de Buenos Aires	[As]-300 µg/L, [Ca]-125 mg/L, [Mg]-125 mg/L, [F]-10 mg/L
8- Dureza + hierro	Litoral, Cuenca del Plata	[As]-300 µg/L, [Ca]-125 mg/L, [Mg]-125 mg/L, [Fe]-0,5 mg/L
9- Dureza, flúor, hierro y eutrofización	Dique San Roque, Córdoba	[As]-300 µg/L, [Ca]-125 mg/L, [Mg]-125 mg/L, [Fe]-0,5 mg/L, [F]-10 mg/L, [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]-mg/L

Se equilibraron 25 mg de BC-Fe (tamaño de partícula de 150-500 µm) durante 1 h (200 rpm, 25 °C) con 100 mL de cada solución. En este ensayo que trabaja con µg/L, se usó una solución de stock de As(V) de 10 mg/L. Luego del equilibrio, se determinó el As, Fe, Ca, y Mg remanente en solución mediante adsorción atómica, F mediante electrodos selectivos de iones, y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por cromatografía líquida UV-Vis. Con estos datos se calculó la capacidad adsorptiva ( $q_e$ , µg/L) del BC-Fe por cada uno de los compuestos. Con estos datos se estableció una relación de selectividad (K) que vincula el BC-Fe y el ión con respecto al

As, normalizando los valores de capacidad adsorptiva a la concentración inicial de As . La misma se calculó mediante la ecuación 5.1:

$$K_{X,As} = (C_{i,As} * q_{eX} / C_{i,X}) / q_{eAs} \quad (5.1)$$

Siendo X el ion,  $C_i$  la concentración inicial y  $q_{eX}$  la capacidad adsorptiva.

### **5.1.2. Exploración de usos posibles de BC-Fe**

Luego de estudiar la la respuesta de BC-Fe con el agua simulada para cada región del país, es preciso diseñar una estrategia de escalabilidad sostenible a largo plazo. Para ello, se evaluaron estrategias para la provisión de agua segura a 3 clientes potenciales (en respuesta a demandas sociales, domiciliarias e industriales).

#### **5.1.2.1. Propuesta social: Saquitos de BC-Fe**

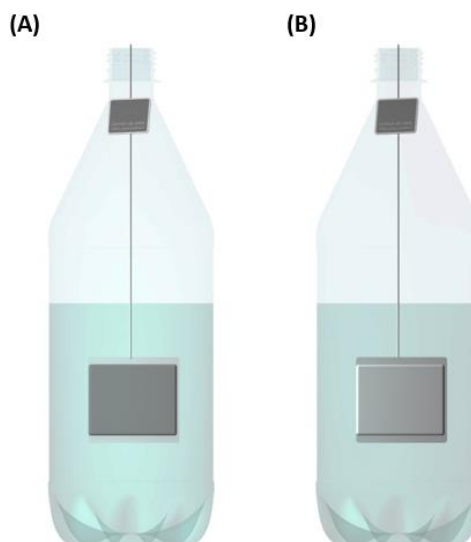
**Uso del saquito de BC-Fe en botellas de 1 L de agua.** Se ensayó el efecto de la agitación (rpm) sobre la afinidad de 1 g de BC-Fe ensobrado en un envase tipo saquito de té (Wosun, China), por As(V). Los mismos se pusieron durante 12 h dentro de botellas PET de 1,5 L en contacto con 1 L de dos tipos de soluciones contaminadas con As: una solución monocomposicional [150 µg/L de As(V) en agua Milli-Q] y una solución de agua multicomposicional sintética a base de agua Milli-Q (con la mitad de las concentraciones correspondientes a la solución 9 del ensayo descrito en 5.1.1) [Cuadro 5.2].

**Cuadro 5.2.** Características de la solución multicomposicional empleada en el ensayo.

<b>Muestra de agua</b>	
As	150 µg/L
Dureza eq. CaCO <sub>3</sub>	125 mg/L
F	5 mg/L
Fe	250 µg/L
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	500 µg/L
pH	7,4

Se varió la agitación del contenedor entre 0, 50 y 150 rpm con agitador magnético a 25 °C con el fin de simular una mezcla con una cuchara/varilla. Se buscó colocar cada saquito en la misma posición en el centro de la muestra de agua, evitando el contacto con las paredes de la botella (Figura 5.1). El ensayo se realizó por triplicado y se montaron controles con saquito vacío. La concentración de 150 µg/L de arsénico se eligió conforme a los datos de Bardach *et al.* (2015), teniendo en cuenta que a 157 µg/L es la máxima concentración en muestras de agua de red y de pozo de Buenos Aires, determinada por la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la UBA (Bardach *et al.*, 2015).

**Cinética del saquito de BC-Fe.** Con el fin de determinar el tiempo de contacto, se sumergió el saquito contenedor de 1 g de BC-Fe en un 1 L de la muestra de agua artificial descrita en el ítem anterior. El saquito se mantuvo estático (sin agitación) a 25 °C y entre las 0 y las 24 h se obtuvieron diez muestras de 10 mL de agua cada una y se determinó el contenido de As(V) en solución.



**Fig. 5.1.** Imágenes ilustrativas del ensayo montado con saquitos en botellas PET conteniendo 1 L de muestra contaminada con As. A, saquito con 1 g de BC-Fe. B, saquito vacío (control).

#### **5.1.2.2. Exploración de prototipos contenedores del saquito de BC-Fe**

Se estudiaron prototipos alternativos que contuvieran BC-Fe y que cumplieran dos características fundamentales en su diseño: funcionalidad práctica (cantidad y complejidad de las operaciones necesarias para remediar un determinado volumen de agua) y bajo costo (incluyendo el gasto necesario para adquirir dicha capacidad). Para ello, se contó con la experiencia y asesoramiento de Gianpiero Bosi (Diseñador industrial FADU; CEPRODIDE, UBA).

#### **5.1.2.3. Propuestas a nivel industrial y domiciliario**

Mediante un estudio de mercado se relevaron las formas de presentación de los materiales adsorbentes para su uso industrial y domiciliario.

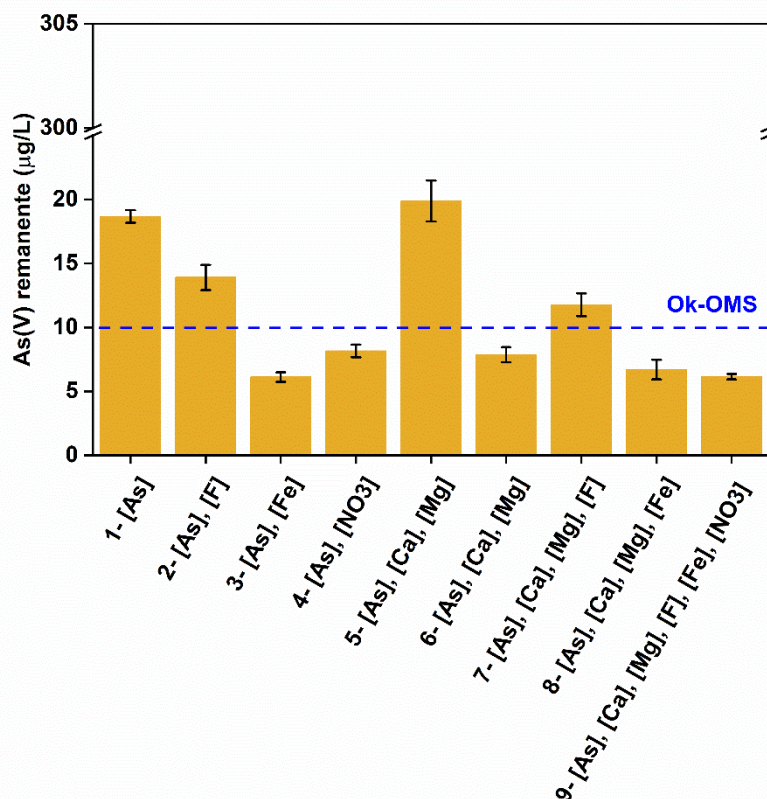


## 5.2. Resultados

### 5.2.1. Ensayos con BC-Fe en diversas aguas argentinas

La Figura 5.2 muestra el As remanente en solución tras realizar el ensayo en cada tratamiento. La relación de selectividad ( $K_{x,As}$ ) calculada a partir de las  $q_e$  y desplegada en la Cuadro 5.3 complementa la exposición de los resultados.

La presencia de  $F^-$ ,  $Fe^{2+}$  y  $NO_3^-$  en solución favorecen la afinidad de BC-Fe por el As pero la forma de interferencia es diferente en cada caso. En los ensayos con altas concentraciones de As (sección 4.2.2) y relaciones de concentración  $\geq 1$ , el efecto de F y  $NO_3^-$  sobre la afinidad del As por el BC-Fe había resultado insignificante. En estos ensayos, la relación de concentración de inicio entre As:F y As: $NO_3^-$  fue de 0,03 y 0,3, respectivamente. Por un lado, F y  $NO_3^-$  tienen escasa afinidad por los hidroxilos superficiales de BC-Fe ya que su adsorción se produce principalmente a través de enlaces de hidrógeno. Sin embargo, mientras que el  $K_{F,As}$  es  $< 0,01$ , el de  $K_{NO_3^-,As}$  fue entre 0,175 y 0,196 (Cuadro 5.3). El  $NO_3^-$  es mayormente adsorbido a la fase carbonosa del material mediante atracciones electrostáticas ( $PZC_{BC} \sim 10,8$ ). Tal como demuestra Bombuwala Dewage *et al.* (2018), la adsorción de  $F^-$  y  $NO_3^-$  sobre la fase ferrosa del material no ocurre por enlace químico covalente, sino por protonación de la superficie. Esta genera sitios  $Fe-O^+H_2$  que atraen electrostáticamente tanto nitrato como fluoruro. Si bien BC-Fe posee preferencia por la adsorción de aniones (*i.e.*: arseniato), la protonación de la superficie es responsable de la gran cantidad de  $F^-$  y  $NO_3^-$  en relación con él.



**Fig. 5.2.** Remoción de As [300 µg/L] por BC-Fe en soluciones constituidas con componentes típicos de aguas de diferentes regiones del país.

En cuanto a la acción del Fe, se observa una correlación entre la adsorción de As y la de Fe por parte de BC-Fe. En ambas soluciones donde Fe se encuentra presente (3, 8 y 9), la relación de selectividad  $K_{Fe,As}$  es  $\sim 0,95$ . Es decir, por cada As que se adsorbe, se adsorbe casi la misma cantidad de Fe. La afinidad por el As se ve favorecida por la precipitación estequiométrica Fe-As en solución, tal como se detalló en la sección 3.2.4.

No toda interferencia en la afinidad del As por el BC-Fe implica una competencia por los sitios adsortivos. Por ejemplo, la solución 5 (dura: 500 mg/L eq. CaCO<sub>3</sub>) interfirió en la afinidad de BC-Fe por el As. Sin embargo, visto los  $K_{Ca,As}$  y  $K_{Mg,As}$ , menores a  $< 0,03$ ,

esta interferencia es producto de la excesiva fuerza iónica del sistema. Al disminuir a la mitad la dureza (solución 6, semidura: 250 mg/L eq. CaCO<sub>3</sub>), disminuye la fuerza iónica en el sistema, así como la interferencia entre los grupos funcionales afines al arseniato y el As.

Es interesante destacar que la concentración real de iones en el sistema favorece la afinidad de BC-Fe por el As. A expensas de la solución dura (5), la cantidad de As remanente en la solución control (1) es mayor que en el resto. La capacidad adsortiva de As promedio fue  $1156 \pm 21$  µg/g.

Los resultados muestran que BC-Fe es efectivo en aguas argentinas moderadamente duras y que las aguas eutróficas fomentan la afinidad del material por el As. También es efectivo en aguas ferrosas y, a la vez, BC-Fe retendría el Fe en una misma proporción que el As. Si bien la presencia de F fomenta la atracción por el As, este no llega a tener un efecto tan sinérgico como los anteriores. En presencia de F, no se llega a proveer agua segura para beber. Cabe destacar que en los ensayos multicomposicionales el efecto de los iones sobre bajas concentraciones de As influye positivamente en la afinidad del BC-Fe por el As (a excepción de las aguas duras). Al mismo tiempo, estos ensayos evidencian la naturaleza heterogénea del agua y la imposibilidad de generalización. Por ello, la implementación de una estrategia descontaminante requiere del análisis previo del agua. Estos resultados son la base para el armado de matrices que determinen el uso de acuerdo con las características de cada región.

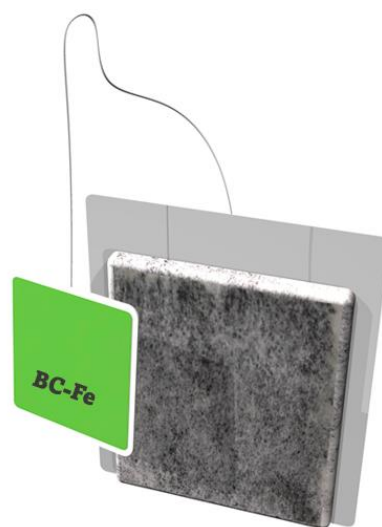
**Cuadro 5.3.** Resultados de la capacidad adsorptiva ( $q_e$ ) y la relación de selectividad ( $K_{x,As}$ ) de cada ión con respecto al As.

N <sup>ro</sup>	Composición de la solución	Capacidad adsorptiva, $q_e$ ( $\mu\text{g/g}$ )						$K_{X,As}$				
		As	F	Ca	Mg	NO <sub>3</sub>	Fe	$K_{F,As}$	$K_{Ca,As}$	$K_{Mg,As}$	$K_{NO_3,As}$	$K_{Fe,As}$
1	[As] - 300 $\mu\text{g/L}$	1125,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	[As] - 300 $\mu\text{g/L}$ , [F]-10 mg/L	1144,4	431,7	-	-	-	-	0,0113	-	-	-	-
3	[As] - 300 $\mu\text{g/L}$ , [Fe]-0.5 mg/L	1175,5	-	-	-	-	1870,4	-	-	-	-	0,955
4	[As] - 300 $\mu\text{g/L}$ , [NO <sub>3</sub> ]-1 mg/L	1167,3	-	-	-	763,7	-	-	-	-	0,196	-
5	[As] - 300 $\mu\text{g/L}$ , [Ca]-250 mg/L, [Mg]-250 mg/L	1120,5	-	31660,7	8400,0	-	-	-	0,034	0,009	-	-
6	[As] - 300 $\mu\text{g/L}$ , [Ca]-125 mg/L, [Mg]-125 mg/L	1168,5	-	164590,2	127384,5	-	-	-	0,169	0,131	-	-
7	[As] - 300 $\mu\text{g/L}$ , [Ca]-125 mg/L, [Mg]-125 mg/L, [F]-10 mg/L	1152,9	637,0	59814,8	8444,9	-	-	0,017	0,062	0,009	-	-
8	[As] - 300 $\mu\text{g/L}$ , [Ca]-125 mg/L, [Mg]-125 mg/L, [Fe]-0.5 mg/L	1173,2	-	30306,6	15555,6	-	1856,8	-	0,031	0,016	-	0,950
9	[As] - 300 $\mu\text{g/L}$ , [Ca]-125 mg/L, [Mg]-125 mg/L, [Fe]-0.5 mg/L, [F]-10 mg/L, [NO <sub>3</sub> ]-1 mg/L	1175,4	315,2	16621,5	14000,4	686,1	1895,2	0,008	0,017	0,014	0,175	0,967

## 5.2.2. Exploración de usos posibles del BC-Fe

### 5.2.2.1. Propuesta de uso social: saquito de BC-Fe

La propuesta consistió en ensobrar una cantidad determinada de BC-Fe dentro de un envoltorio poroso, semejante a un saquito de té (Fig. 5.3). El mismo se coloca dentro del recipiente con agua contaminada y el As queda retenido en BC-Fe. De esta forma, se provee agua segura de As, a un bajo costo, evitando el uso de electricidad para su funcionamiento y la generación de agua de rechazo, como ocurre con otros dispositivos. La manipulación del saquito es sencilla y familiar para el usuario.

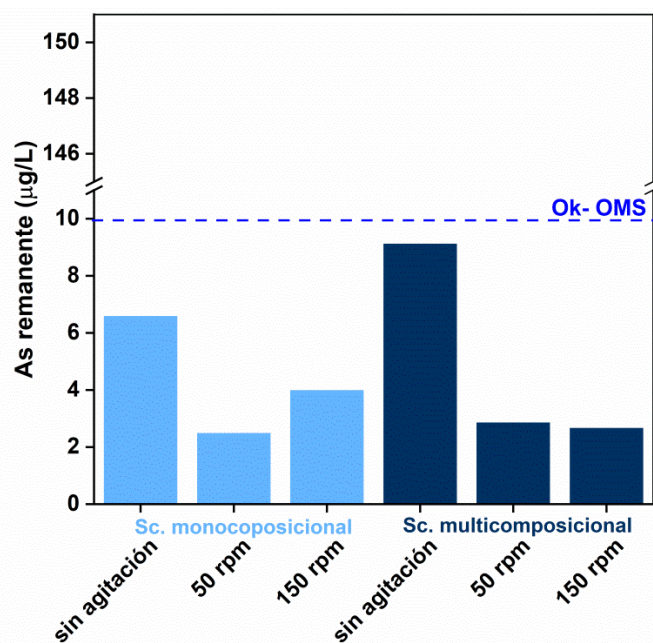


**Fig. 5.3.** Imagen ilustrativa del saquito de BC-Fe.

### Validación funcional del saquito de BC-Fe

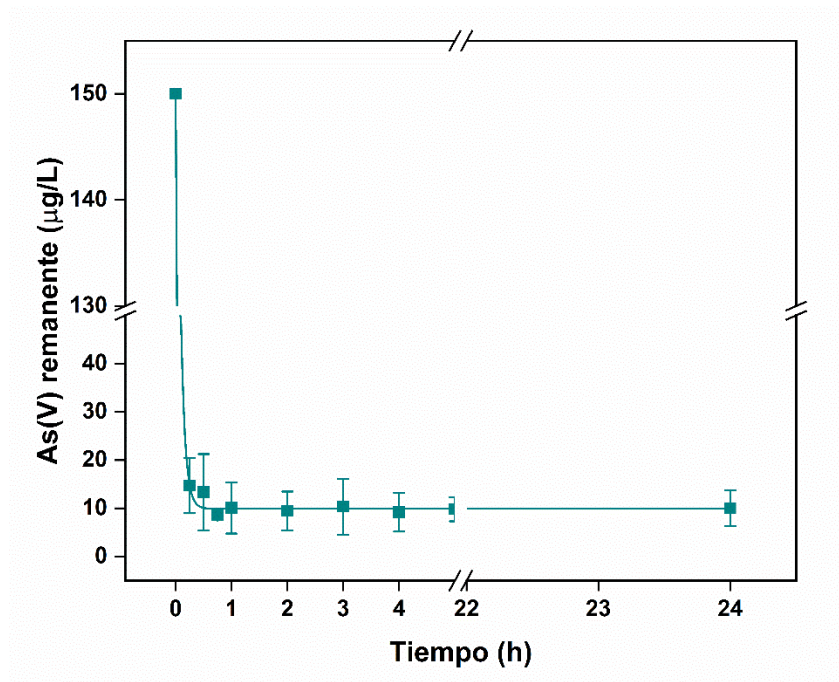
Con este fin, se estudió la afinidad del saquito de BC-Fe por el As(V). En la Fig. 5.4 se observa el efecto de la agitación del saquito de BC-Fe sobre la adsorción de soluciones de As(V) [150 µg/L] mono y multicomposicionales en una botella PET de 1,5 L. Todos los

tratamientos, incluyendo aquellos sin agitación, lograron disminuir el contenido de As a condiciones seguras para beber, de acuerdo con la OMS. Esto representa una disminución de 15 veces su concentración (de 150 a 10  $\mu\text{g/L}$ ). Este resultado fue esperable, teniendo en cuenta que en la sección 3.2.6, se comprobó que sólo bastan 0,3 g/L para tratar una solución monocomposicional de 150  $\mu\text{g/L}$  As(V), con una agitación de 200 rpm, en un rango de temperatura del agua entre 5 y 40  $^{\circ}\text{C}$  y obtener agua segura según la OMS ( $< 10 \mu\text{g/L}$ ). El efecto del ensobrado, el cual implica la difusión del As desde la superficie del saquito hacia el centro y la disminución en la intensidad de la agitación (desde 200 rpm a 150, 50 y 0 rpm), es compensado por el incremento en la relación adsorbente/adsorbato desde 0,3 g/L a 1 g/L. En las condiciones de ensayo, el dispositivo logra proveer agua segura de As(V) evitando cualquier agitación.



**Fig. 5.4.** Exploración en el uso del saquito de BC-Fe: efecto de la agitación del saquito de BC-Fe sobre la adsorción de soluciones de As(V) [150  $\mu\text{g/L}$ ] mono y multicomposicionales en una botella PET de 1,5 L.

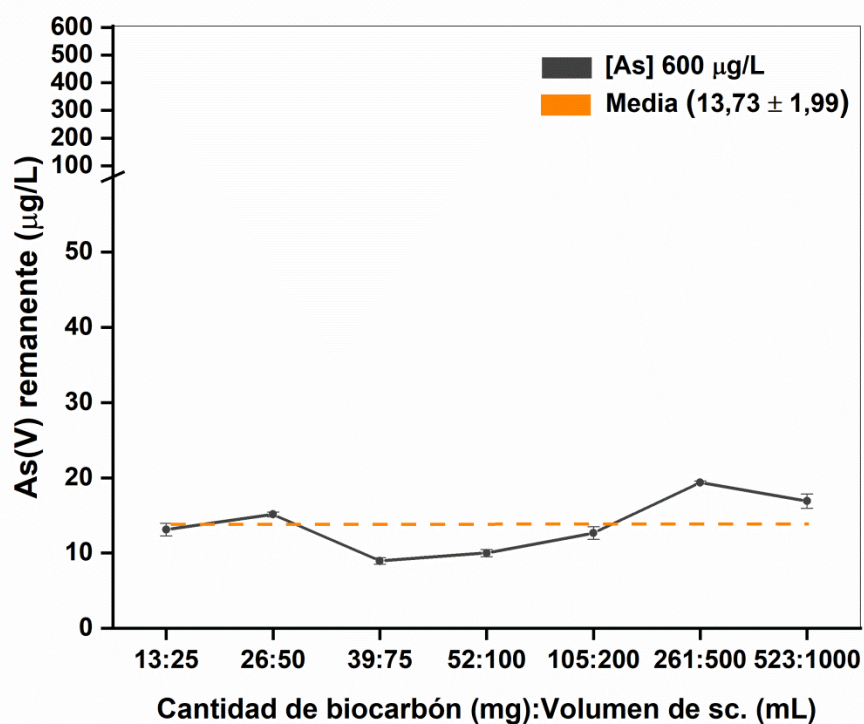
Se investigó la cinética del saquito de BC-Fe sin agitación. En la Fig. 5.5 se observa el efecto de la variación del tiempo de contacto saquito/solución sobre la remoción de As(V). Los resultados se corresponden con los ensayos en *batch* (sección 3.2.2) donde se determinó en soluciones 10 mg/L que el tiempo de equilibrio es de 1 h. En este caso, un saquito con 1 g de BC-Fe demora 1 h en obtener 1 L de agua con concentraciones seguras de As(V).



**Fig. 5.5.** Cinética de adsorción del saquito de BC-Fe: efecto de la variación del tiempo de contacto saquito/solución sobre la remoción de As(V).

Cabe recordar que en la sección 4.2.3.1. se trabajó con muestras de aguas naturalmente contaminadas (Altamirano, Buenos Aires) con 0,17 mg/L de As y se estableció que 5 g/L de BC-Fe proporcionaron agua segura en temperaturas de contacto de 5-45 °C (relación biocarbón/adsorbente 4 veces mayor, de 1 g/L a 5 g/L). Esto evidencia que el *tipo de contenedor, volumen de la solución y dosis de biocarbón* podrían afectar la

eficiencia del material. Para explorar estas variables, se realizó un ensayo en el cual se fijó la concentración de As inicial (600  $\mu\text{g/L}$ ) y la dosis de biocarbón/volumen de solución (*i.e.*: se colocaron 13 mg de BC-Fe en 25 mL de solución) manteniendo la relación biocarbón/volumen de solución en 0,52. De esta manera, se estudió el efecto en la modificación de la cantidad de biocarbón y el volumen de la solución manteniendo su relación sobre la adsorción de As de una solución 600  $\mu\text{g/L}$ , pH 7. Los recipientes se equilibraron (200 rpm) a 25 °C, durante 1 h. La cantidad de As inicial se eligió para poder tener resultados visibles con una relación de trabajo manejable en todos los volúmenes. Los resultados de este ensayo exploratorio se muestran en la Fig. 5.6.



**Fig. 5.6.** Efecto de la modificación de la cantidad de biocarbón y el volumen de la solución, manteniendo su relación, sobre la adsorción de As en una solución 600  $\mu\text{g/L}$ .



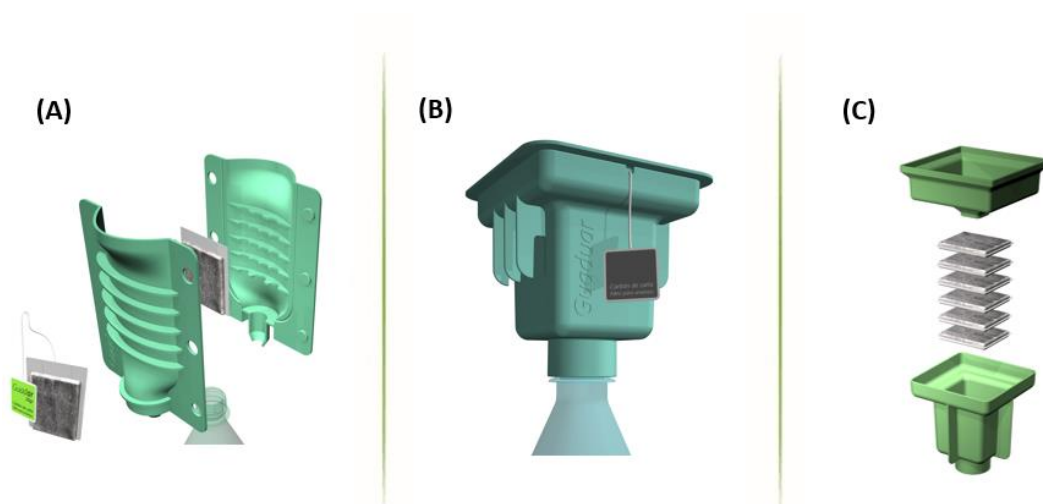
En las condiciones de ensayo, el tratamiento 37:75 removió el máximo de As(V) mientras que el de 261:500 removió el mínimo llevando las soluciones desde 600  $\mu\text{g/L}$  a 8,95  $\mu\text{g/L}$  y 19,37  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente. La diferencia entre los tratamientos que dieron As remanente máximo (261:500) y mínimo (39:75) es  $\pm 10,42 \mu\text{g/L}$ . En proporción con la solución inicial, este valor equivale al 1,7 % de error. La media en esta relación fue de  $13,73 \pm 1,99 \mu\text{g/L}$  y se muestra con línea entrecortada naranja.

A partir de estos resultados, podemos inferir que, al pensar en diferentes usos para el adsorbente, la relación dosis de biocarbón/volumen de solución debe ser determinada para cada *tipo de agua*, pero una vez establecida, se puede escalar con un desvío bajo (*i.e.*:  $< 1,7 \%$ ). Resta validar el número de veces que un mismo saquito de BC-Fe podría ser reutilizado logrando proveer agua segura.

#### **5.2.2.2. Exploración de prototipos**

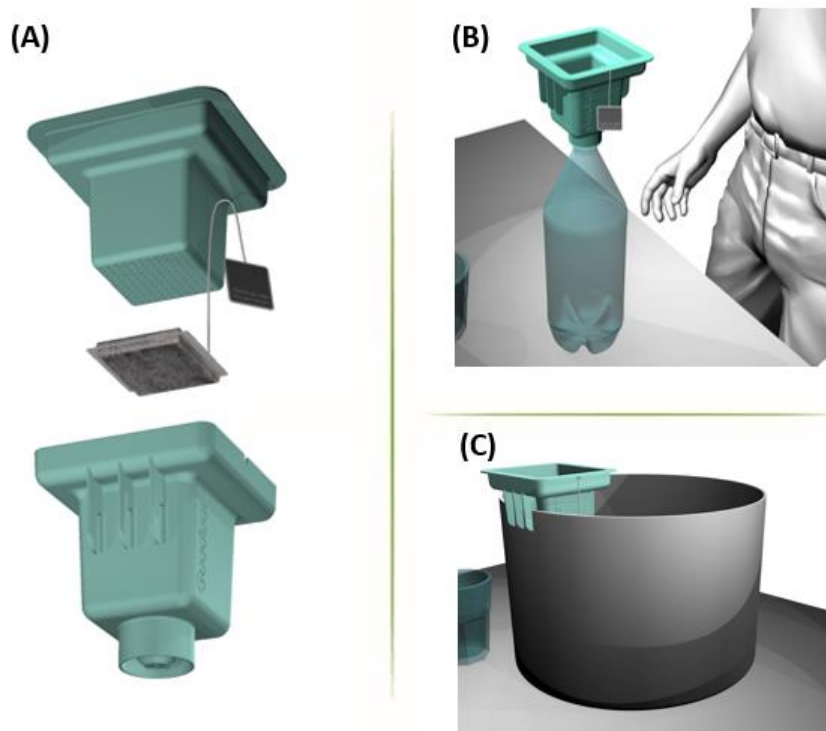
La Figura 5.7 explora el proceso de diseño de prototipos contenedores de BC-Fe a través de una variedad de dispositivos. Una determinada cantidad de BC-Fe se introduce en el saquito y, luego de su sellado, se inserta entre las cubiertas integradas de un cartucho de polipropileno (Fig. 5.7: A) o bien, dentro de un embudo de dos piezas (Fig. 5.7: B-C). El agua contaminada se vierte en el cartucho, donde fluye a través de BC-Fe. El arsénico se adsorbe y se recolecta agua libre de As. La propuesta B también se puede considerar para el envasado de otros adsorbentes y/o el apilado de saquitos (Fig. 5.7: C). El objetivo del diseño es el alto impacto social a bajo costo ambiental. Por su materialidad, se prevé una larga vida útil de la carcasa (3 años). Su bajo costo implica una escasa inversión, luego de

hacer los ensayos y ajustes técnicos del proceso I+D. Este producto podría ser distribuido en conjunto con un sistema de distribución y recolección de saquitos de BC-Fe.



**Fig. 5.7.** Propuestas de diseño para el suministro de agua libre de As, a nivel domiciliario. BC-Fe se empaqueta dentro de bolsas de tela y se inserta entre las tapas de los cartuchos de polipropileno (A) o dentro de un cartucho de dos piezas tipo embudo (B-C).

Estos diseños se adaptan, a botellas PET, ollas y otros recipientes (Fig. 5.8). El producto mínimo viable es el saquito de BC-Fe que combina el menor costo, la fabricación a gran escala y fácil de usar, lo cual posibilitará una amplia distribución e incorporación en la rutina diaria. Este prototipo requiere un trabajo interdisciplinario y se encuentra en vías de validación.



**Fig. 5.8.** Imágenes ilustrativas del prototipo contenedor del saquito de BC-Fe. (A) Piezas del dispositivo, (B-C) adaptaciones para botella y olla.

### 5.2.2.3. Propuestas a nivel domiciliario e industrial

Luego de realizar un estudio de mercado, se concluyó que el BC-Fe también se podría comercializar embolsado. Entre los usos, se podría colocar en tanques de agua o en cartuchos empleados en filtrados a nivel industrial, entre otros. El tamaño de partícula que asegura la eficiencia del producto es 150-500  $\mu\text{m}$  y se podría fraccionar en bolsas plásticas, herméticas de, 25 kg (Fig. 5.9).



**Fig. 5.9.** Imagen ilustrativa del BC-Fe en bolsas de 25 kg.

### **5.2.3. Análisis de potencial negocio: *Guaduar***

La viabilidad técnica y económica son determinantes de la factibilidad de negocio en relación con BC-Fe, lo cual condiciona el *spin-off* tecnológico. Para ello, el proyecto cuenta con el asesoramiento y apoyo de la incubadora de proyectos de transferencia tecnológica de la FAUBA (IncUBAagro). A la vez, se fortaleció con la participación en convocatorias de asesoramiento a emprendimientos de base científico-tecnológica: UBA Emprende (UBA, Argentina) y BRAIN Chile (Universidad Católica, Chile). En este marco, se realizaron avances en la consolidación del equipo, desarrollo de marca (*Guaduar*), validación de los productos con usuarios, niveles de madurez de tecnología (TRL), modelo de negocio, análisis de posibles socios estratégicos y certificación de productos.

La principal motivación de *Guaduar* es social, ya que contribuirá a que las poblaciones rurales dispersas puedan beber y cocinar con agua segura. Esta es la premisa central sobre la cual se define la estrategia comercial y operativa. Se prevé la comercialización de BC-Fe en dos presentaciones (embolsado y en saquitos) para abarcar

tres modelos de negocio: 1-domiciliario; 2- industrial; 3- social. A los fines de asegurar la sostenibilidad del proyecto, se propuso desarrollar el negocio industrial para luego continuar con el domiciliario y, finalmente, el social.

Las pruebas de validación del producto mínimo viable (BC-Fe) a escala industrial se encuentran en desarrollo.

### 5.3. Conclusiones parciales

Sobre la acción de BC-Fe en aguas de la Argentina:

- Los efectos de la presencia de iones sobre bajas concentraciones de As, influyen positivamente sobre la afinidad del BC-Fe por el As (a excepción de las aguas muy duras).
- Las aguas eutróficas ( $[\text{NO}_3]$  1 mg/L), ferrosas ( $[\text{Fe}]$  0,5 mg/L), fluorosas ( $[\text{F}]$  10 mg/L) o semiduras (eq.  $[\text{CaCO}_3]$  250 mg/L) afectan positivamente la afinidad del BC-Fe por el As.
- Las aguas muy duras (500 mg/L eq.  $\text{CaCO}_3$ ) interfieren negativamente sobre la afinidad As/BC-Fe.
- BC-Fe retiene Fe en una misma proporción que As debido a la formación de precipitados Fe-As.

Sobre las propuestas de uso de BC-Fe para transferencia tecnológica:

- Se propuso y validó el saquito de BC-Fe como una opción económica, que no requiere electricidad y de fácil manipulación para el usuario. Partiendo de 150  $\mu\text{g/L}$  de As, el mismo provee 1 L de agua segura en 1 h, sin necesidad de agitación.

- La relación dosis de biocarbón/volumen de solución debe ser establecida para cada tipo de agua y luego puede ser escalable con un desvío bajo (*i.e.*: < 1,7 %).
- Se realizó una propuesta de carcasa de polipropileno capaz de contener el saquito de BC-Fe.
- Existe mercado disponible para la comercialización de BC-Fe embolsado para uso en industrias.

Sobre la validación económica y de negocio:

- Se realizó y expuso el análisis del potencial negocio *Guaduar*.
- Las pruebas de validación del producto a escala industrial se encuentran en desarrollo.

## Capítulo 6: Discusión y conclusiones generales



Los resultados de este capítulo forman parte de la siguiente publicación: **Alchouron, J.**, Bursztyn Fuentes, A. L., Musser, A., Vega A. S., Mohan, D., Pittman Jr. C. U., Mlsna T., Navarathna C. 2022 (en prensa). *Arsenic removal from household drinking water utilizing biochar and biochar composites: a focus on scale up*. En; Mohan, D., Pittman Jr. C. U., Mlsna T. (ed.), Sustainable biochar for water and wastewater treatment. Elsevier.

En esta tesis se trabajó con el bambú nativo *Guadua chacoensis*, el cual crece en forma natural o bajo cultivo en el noreste de la Argentina. Se aspiró al aprovechamiento integral de la especie, con miras a una economía circular. Esto nos permitió transformar las cañas de desecho, sin valor comercial, en biocarbones activados y no activados, modificados químicamente para su uso como remediadores de aguas contaminadas con arsénico. Se caracterizaron a nivel morfológico, según su composición superficial y elemental.

Se analizó comparativamente la capacidad de adsorción de arsénico en aguas monocomposicionales (As-O-H<sub>2</sub>O) y a partir de estos resultados se evaluaron los principales mecanismos de remoción de As por parte de los materiales desarrollados. Además, se analizó comparativamente la capacidad de adsorción de As en aguas artificiales multicomposicionales, naturalmente contaminadas. Por último, se analizaron y evaluaron las propuestas de transferencia tecnológica del BC-Fe. Todos estos pasos guardaron relación con cada uno de los 7 objetivos planteados al inicio de esta tesis.

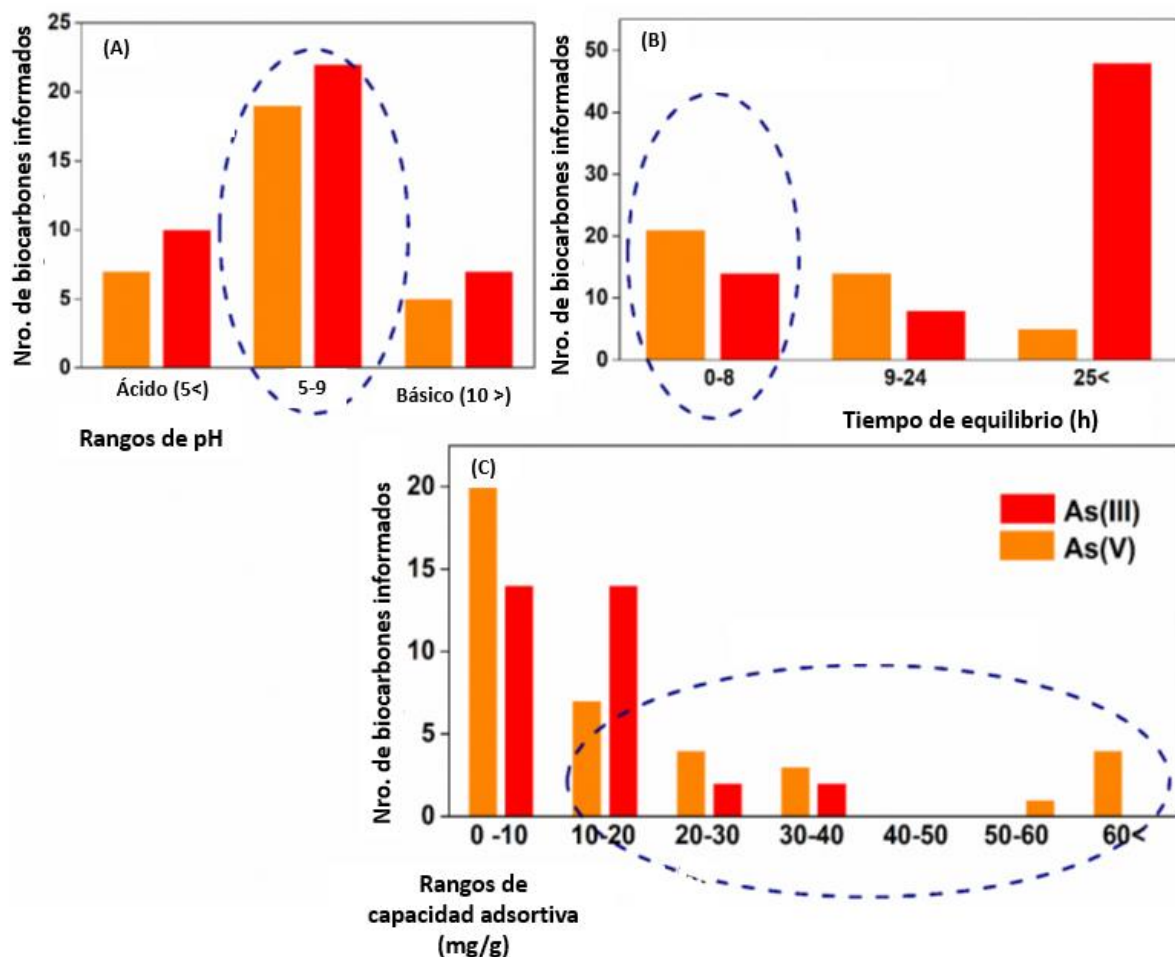
La transferencia tecnológica del BC de *G. chacoensis* comenzó con la selección y la síntesis de un adsorbente adecuado para la remediación de aguas contaminadas con As (Capítulo 2). *Guadua chacoensis* es una especie de bambú leñoso promisorio para la fabricación de biocarbón, en particular, sus cañas jóvenes y las de descarte (Hipótesis 1). Las características anatómicas de sus cañas, sumadas a la acumulación de Si en las paredes celulares secundarias y la estructura polilamelada de las fibras, determinan las propiedades de los biocarbones obtenidos (Hipótesis 2). Los biocarbones sintetizados son materiales heterogéneos, con más de una fase de superficie adsorptiva expuesta.



El análisis del desempeño del material en aguas monocomposicionales (Capítulo 3) y los resultados promisorios en la capacidad adsorptiva de BC-Fe por el As, impulsaron la evaluación y optimización en aguas multicomposicionales. A esto se sumó el análisis de reutilización y disposición final del material (Capítulo 4). La superficie del biocarbón y su tratamiento de impregnación con hierro contribuyen diferencialmente a la inmovilización del arsénico (Hipótesis 3). Sobre la base de las propiedades físicas y la anatomía de las cañas, la comparación entre la capacidad de adsorción del biocarbón activado y el no activado de *G. chacoensis*, no justifica los costos adicionales del proceso de activación (Hipótesis 4).

La capacidad de provisión de agua segura de As (As <10 mg/L) determinó la escalabilidad del adsorbente a través del proyecto I+D con una estrategia de transferencia tecnológica del laboratorio hacia la sociedad (Capítulo 5). Los métodos tradicionales de análisis de materiales adsorbentes no son suficientes para decidir la transferencia de esta tecnología a la sociedad (Hipótesis 5), por lo que se propuso la mecanización de una ruta de optimización que facilite el *spin-off* tecnológico.

En líneas generales, las características básicas que revelan el potencial de un adsorbente son una cinética rápida y/o capacidades de adsorción elevadas en el rango de pH del agua natural (Tan *et al.*, 2015). Estos resultados se informan de manera rutinaria en la mayoría de las publicaciones que tratan la adsorción de As por diferentes biocarbones y biocarbones modificados (Amen *et al.*, 2020; Asere *et al.*, 2019; Navarathna *et al.*, 2020a; Vithanage *et al.*, 2017).



**Fig. 6.1.** Histogramas de frecuencia que clasifican los resultados de desempeño de 70 biocarbones y biocarbones modificados para diferentes rangos de (a) pH óptimos de sorción de As; (b) tiempos de equilibrio de sorción, h; y (c) capacidades adsorptivas de Langmuir, mg/g. Las elipses azules señalan los resultados que justificarían la elegibilidad de los adsorbentes para cada parámetro.

En esta tesis se relevó el desempeño de 70 biocarbones y biocarbones modificados en el rendimiento de adsorción acuosa de As(III) y As(V), en diferentes rangos de pH óptimo, tiempos de equilibrio sorción y capacidades adsorptivas de Langmuir (Fig. 6.1: A-

C). En el momento de evaluar las interacciones de los materiales con el medio, los cambios en el rendimiento del adsorbente frente a las variaciones de pH constituyen una variable de estudio. El pH de 5-9 cubre el rango de la mayoría de las aguas subterráneas naturalmente contaminadas con As (Singh *et al.*, 2015). Por ello, muchos autores reportaron una remoción creciente hasta pHs 7-8 y luego decrecientes frente al aumento del pH (Amen *et al.*, 2020). En este sentido, el mantenimiento de la capacidad de sorción en el rango de pH del agua natural es una característica robusta, sin el agregado de pasos adicionales para remover el contaminante. Por ello, la variación de pH de 5 a 9 tiene un efecto menor en el adsorbente en relación con la eliminación de arsénico (Fig. 6.1: A). Entre los adsorbentes carbonosos se incluyen compósitos de biocarbón impregnados con Al (Ding *et al.*, 2018) y biocarbones a base de cáscara de arroz modificado con Fe (Sadegh-Zadeh & Seh-Bardan, 2013), caña de azúcar tioglicolada (Roy *et al.*, 2013) y Leonardita (Chammui *et al.*, 2014), entre otros. En relación con la 'cinética rápida', se definió como el tiempo, inferior a 8 h, para alcanzar el equilibrio adsorbente/adsorbato. Este intervalo equivale a una jornada de trabajo y aunque podría ser excesivo para el suministro de agua en el hogar, resulta adecuado para el agua de red. La revisión bibliográfica muestra que un total de 35 materiales [14 para As(III) y 21 para As(V)] presentaron una "cinética rápida". Entre ellos, para la sorción de As(III), los BC a base de *Tectona sp.* (Verma & Singh, 2019) o cáscara de almendras (Ali *et al.*, 2020), presentaron un tiempo de equilibrio de 6 y 2 h, respectivamente. En relación con la sorción de As(V), el BC activado con KOH a base de tallo de algodón (Hussain *et al.*, 2019) y el BC activado con bismuto (Zhu *et al.*, 2016) mostraron un tiempo de equilibrio de 3 y 2 h, respectivamente. El tiempo de equilibrio del BC-Fe sintetizado y analizado en esta tesis es de 1 h como también el de los demás adsorbentes sintetizados a base de *Guadua chacoensis* (BC, BCA, BCA-Fe).

El promedio de capacidad adsorptiva de Langmuir de los 70 BC relevados para As(III) y As(V) fue 10,2 mg/g y 32 mg/g, respectivamente. En relación con la sorción de As(III), los valores variaron entre  $5,70 \times 10^{-3}$  mg/g (Van Vinh *et al.*, 2015) y 48,57 mg/g (Xu *et al.*, 2020) para el BC a base de piñas de pino y BC-Fe a base de *Populus sp.*, respectivamente. En la sorción de As(V), los valores oscilaron entre 0,429 mg/g (Wang *et al.*, 2015) y 457 mg/g (esta tesis) para BC-Fe a base de madera de pino y BC-Fe a base de *Guadua chacoensis*, respectivamente. De esta forma, los valores y la distribución de frecuencias mostradas en los histogramas permitieron definir el parámetro de ‘capacidades adsorptivas elevadas’. En consecuencia, los materiales que poseen una capacidad de adsorción de Langmuir superior a 10 mg/g se consideran con ‘capacidad de adsorción de arsénico elevada’.

El Cuadro 6.1 muestra la lista de materiales que reúnen las tres características resaltadas: pH óptimo de sorción en el rango 5-9, cinética de equilibrio rápida (tiempo de equilibrio menor a 8 h) y capacidad de adsorción de arsénico elevada (capacidad adsorptiva de Langmuir superior a 10 mg/g). En otras palabras, estos materiales son promisorios para la provisión de agua libre de As y de uso domiciliario, entre los que se encuentra el BC-Fe de *G. chacoensis*.

**Cuadro 6.1.** Materiales elegibles para proporcionar agua libre de As, de uso domiciliario.

Adsorbente	Especiación química	Capacidad adsortiva de Langmuir (mg/g)	pH óptimo de adsorción	Tiempo de equilibrio (h)	Referencia
BC a base de descarte de cultivo de maíz*	As(V)	14,8	2-8	0,3	(Fan <i>et al.</i> , 2018)
<b>BC-Fe de <i>Guadua chacoensis</i></b>	<b>As(V)</b>	<b>457,0</b>	<b>5-9</b>	<b>1,0</b>	<b>Esta tesis</b>
BC ultrasónico, modificado con Ti	As(V)	118,6	4	8,0	(Luo <i>et al.</i> , 2019)
BC a base de paja de arroz, impregnado con Fe	As(V)	28,5	6	2,0	(Nguyen <i>et al.</i> , 2019)
BC a base de descarte de té, impregnado con Fe	As(V)	38,0	5	1,5	(Wen <i>et al.</i> , 2017)
BC impregnado con Fe-Mn-La	As(III)	14,9	4	6,0	(Lin <i>et al.</i> , 2019a)
BC a base de descarte de neumáticos	As(III)	31,2	4-8,5	1,0	(Mouzourakis <i>et al.</i> , 2017)

Si bien otros materiales reúnen sólo algunas de estas características, es posible ajustar variables e iterar el proceso para mejorar los resultados. Para ello, es preciso considerar variables como el tipo de materia prima, la síntesis del material y el tamaño de las partículas, las cuales determinan el rendimiento de la adsorción de arsénico por unidad de superficie. En relación con el tamaño de partícula, Gupta *et al.* (2011) demostraron su importancia en un biocarbón activado a base de Caña de azúcar en la adsorción de azul ácido. Además, Yean *et al.* (2005) demostraron aumentos en las capacidades máximas de adsorción de As(III) y As(V) con la disminución del tamaño de las partículas de magnetita. Al mismo tiempo, en la sección 3.2.5 de esta tesis se ha demostrado que la variación en el tamaño de partícula de BC-Fe impacta en la remoción de As(V), la cual es mayor si se

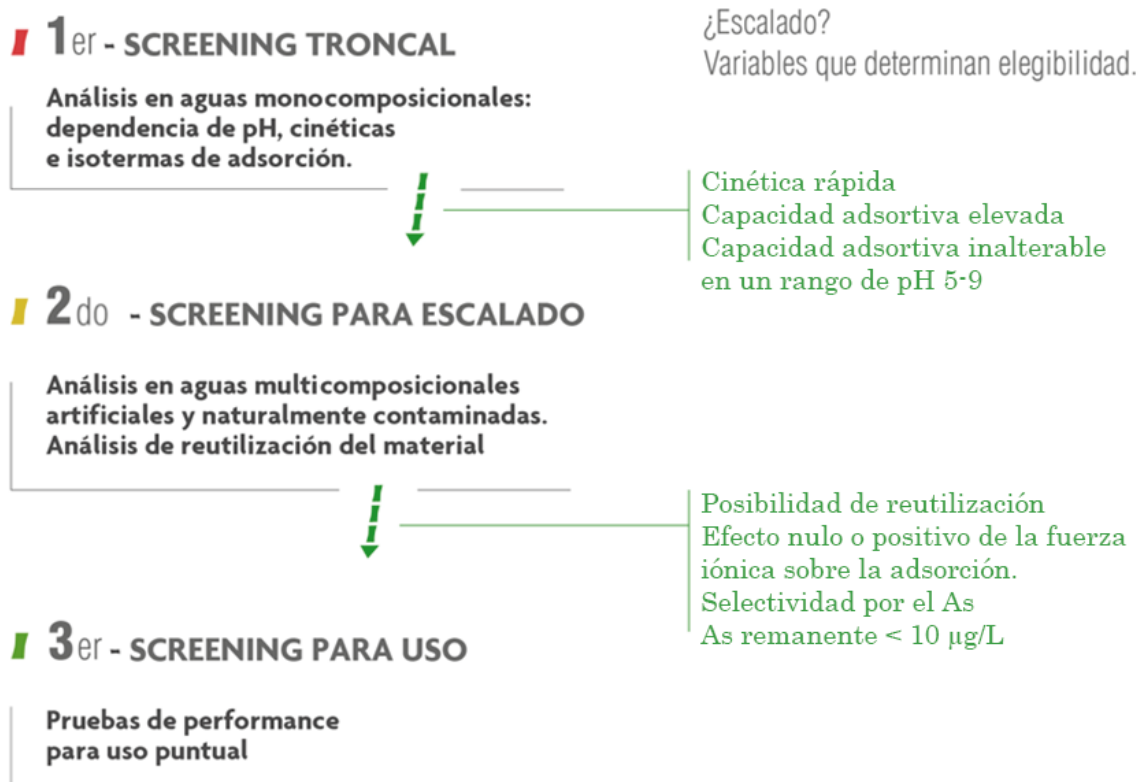
reduce el tamaño de grano. En relación con la identificación taxonómica, la especie empleada para obtener biocarbones, Verma & Singh (2019) compararon el rendimiento de sorción de As(III) y As(V) de biocarbones derivados de especies de *Tectona* L. y *Lagerstroemia* L. (Eudicotiledóneas). Si bien ambos adsorbentes se sintetizaron siguiendo el mismo protocolo, el biocarbón de *Tectona* sp. presentó un tamaño de partícula mayor (250-450 nm) que el de *Lagerstroemia* sp. (60-90 nm). Pese a ello, éste último mostró una menor capacidad de adsorción de As(III) y As(V). Este resultado reafirma la importancia de la identificación taxonómica de la materia prima. Este dato, junto con el origen, el estado de maduración de las cañas y el protocolo de síntesis del material, son relevantes en *G. chacoensis*. Particularmente, la síntesis de material tiene que ver con la temperatura de pirólisis, el aumento del área superficial y los recubrimientos de ingeniería.

Una vez parametrizadas estas variables, son numerosas las rutas de optimización para transferir el material sintetizado a la sociedad. Algunos estudios comienzan a evaluar el efecto de iones competitivos en aguas multicomposicionales (Alkurdi *et al.*, 2019; Baig *et al.*, 2014), la fuerza iónica (He *et al.*, 2018), la co-adsorción doble (Ding *et al.*, 2018) e incluso triple (Johansson *et al.*, 2016). Otros autores realizan ensayos de adsorción de As en aguas monocomposicionales empleando las concentraciones de contaminantes que se encontrarían en entornos naturales (Braghiroli *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2020). También realizan ensayos de columnas de lecho continuo a pequeña escala como un primer acercamiento (Kalaruban *et al.*, 2019; Tabassum *et al.*, 2019), o parametrizando en detalle el desempeño del adsorbente en la columna (Roy *et al.*, 2013). La sistematización, al momento de posicionar el biocarbón, es necesaria como una alternativa a otras tecnologías establecidas y disponibles para el suministro de agua segura para el hogar. Es preciso

mecanizar una ruta de optimización que facilite el *spin-off* tecnológico de un material descontaminante desde el laboratorio hacia la industria, acortando la brecha entre la propuestas científico-académicas y las aplicaciones para la sociedad.

### **6.1. Propuesta de ruta de optimización experimental para el análisis de la capacidad de los adsorbentes que proveen agua saneada: de la experimentación en el laboratorio al *Spin-off* tecnológico hacia la sociedad**

Los biocarbones son materiales ecológicos, biocompatibles, disponibles y rentables (Mohan et al., 2014), lo cual garantiza su potencial para la transferencia tecnológica. Sin embargo, ninguna de estas características será útil si no hay evidencia sobre su desempeño en el suministro de agua segura. La mayoría de los estudios que evalúan la provisión de agua mediante el empleo de biocarbones suelen seguir un esquema basado principalmente en experimentos de dependencia de pH, cinéticas e isothermas de adsorción y termodinámica de adsorción (Ahmad et al., 2014), pero distan de transferir la tecnología a la sociedad. Se sistematizó el enfoque metodológico aplicado a *G. chacoensis*, desde su recolección, transformación a biocarbón, impregnación con Fe, caracterización, experimentación en laboratorio, hasta su propuesta de *spin-off* hacia la sociedad. La ruta experimental comprende tres *screenings* o escaneos sucesivos: un 1er *screening* troncal, 2do *screening* para escalado y el 3er *screening* para uso (Fig. 6.2).



**Fig. 6.2.** Ruta de optimización experimental que permite analizar la capacidad de los adsorbentes para proveer agua segura.

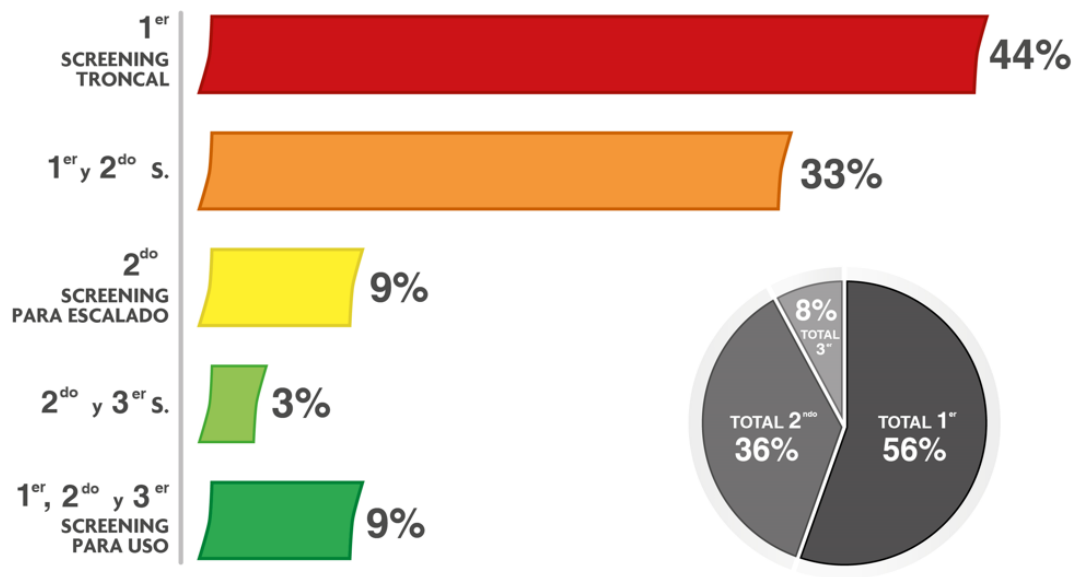
La primera etapa (*i.e.*, *screening* troncal), comprende los experimentos básicos que evalúan la capacidad de los adsorbentes para eliminar arsénico del agua. Estos experimentos se llevan a cabo en ensayos de tipo *batch* y sistemas monocomposicionales (As + agua destilada). Con el fin de saturar y conocer las posibles interacciones adsorbente/adsorbato, se emplean soluciones de As con concentraciones superiores a las halladas en la naturaleza (>10 mg/L). Durante esta etapa se estiman diversos parámetros operatorios relacionados con el tamaño de partícula, pH óptimo de la solución, tiempo de contacto adsorbente/adsorbato, concentración inicial de As y temperatura de contacto adsorbente/adsorbato. Los parámetros deseables que justificarían continuar con la segunda



etapa son: a) capacidad adsortiva adecuada e inalterable en el rango de pH natural de las aguas (*i.e.*, 5-9), b) cinética relativamente rápida ( $\leq 8$  h; *i.e.*: una jornada de trabajo y c) capacidad de adsorción de arsénico elevada ( $>10$  mg/g).

Las soluciones acuosas monoelementales no existen en entornos naturales. Por lo tanto, una vez equilibrado y comprendido el desempeño del material en estos sistemas, se procede al siguiente *screening* con miras a la escalabilidad. El segundo *screening* de escalado se realiza, principalmente, en sistemas acuosos multicomposicionales, tanto artificiales como naturalmente contaminados. Los ensayos se realizan de manera iterativa y sus resultados permiten elaborar matrices con datos, semejantes a los entornos acuosos que se pretende remediar. Al mismo tiempo, se analiza la regeneración, reutilización del material y su disposición final. Los parámetros que justifican su elegibilidad para continuar con el escalado tecnológico son: a) la capacidad de regeneración, b) el efecto negativo, nulo o positivo de la fuerza iónica sobre la adsorción de arsénico, c) la preferencia del material por el arsénico sobre otras sustancias disueltas en agua, y d) la capacidad de disminuir la concentración de arsénico hasta un nivel apto para beber ( $As < 10$  mg/L).

El tercer y último *screening*, refiere a la transferencia tecnológica de los adsorbentes en relación con el uso que se le quiera dar. Los diseños de materiales adsortivos dependen de la escala y de las consideraciones específicas de cada sitio: domiciliario (*i.e.*, escala pequeña), escala media para el tratamiento de agua a nivel comunal, sistemas *batch* o de flujo continuo, a granel o de lecho fijo, con o sin agitación (mecánicos o eléctricos), entre otros. La definición del tipo de dispositivo es esencial para determinar parámetros adicionales a ser estudiados y optimizados en concordancia con las limitaciones técnicas, económicas y sociales del sitio.



**Fig. 6.3.** Porcentaje de trabajos científicos, publicados en 2010-2020, que estudiaron la descontaminación de As del agua mediante biocarbón, según las etapas de screenings. El gráfico de torta representa el % total de cada *screening* individual (% normalizado a 100). *Referencias:* 1er S.: primer *screening* troncal, 2do S.: segundo *screening* para escalado, 3er S.: tercer *screening* de uso.

Se llevó a cabo el relevamiento bibliográfico de 54 trabajos científicos publicados en 2010-2020, que estudiaron la descontaminación de As del agua mediante el empleo de biocarbón. Se identificó la ruta de optimización experimental seguida en cada trabajo de acuerdo con los 3 *screenings* (Fig. 6.3). La mayoría de los trabajos completaron el primer (44 %) o los dos primeros (33 %) *screenings*. Sólo el 9 % completaron los tres *screenings*. El gráfico de torta dentro de la Figura 6.3 representa el % total de cada *screening* individual. La mayoría de los autores investigaron la eliminación de As en soluciones sintéticas, monocomposicionales, ricas en As (Total de publicaciones con 1er *screening* troncal= 56 %; Fig. 6.3). Sin embargo, sólo unos pocos artículos han empleado adsorbentes

a base de biocarbón para remediar el agua potable naturalmente contaminada con As (3er *screening* de uso = 8 %, Fig. 6.3). El trabajo presentado en esta tesis y sus publicaciones derivadas (Alchouron *et al.*, 2020; Alchouron *et al.*, 2021) han logrado ahondar en cada uno de los tres *screenings*.

## 6.2. Cierre y perspectivas a futuro

La caracterización exhaustiva de BC, BCA, BC-Fe y BCA-Fe permite proponer nuevas líneas de investigación tanto en otras matrices acuosas como en aire y en suelo. A esto se suma la posibilidad de modificarlos químicamente, para dirigir su efecto en la diversidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos. La afinidad de BC-Fe por aniones tetraédricos, tales como fosfato, lo postulan como un excelente adsorbente del mismo. Rahman *et al.* (2021) propuso adsorber fosfato de aguas eutróficas, mediante el empleo de biocarbones y su posterior incorporación en suelos. El biocarbón no sólo mejora la estructura del suelo y su irrigación, además libera gradualmente el fosfato y lo fertiliza. La elevada superficie específica de BCA, permite hipotetizar que se comportaría como un gran adsorbente de contaminantes orgánicos, tales como los colorantes. Particularmente en nuestro país, el tratamiento de los COP (contaminantes orgánicos persistentes) en agua y suelo, producto de la degradación parcial de agroquímicos, constituiría una línea de interés y utilidad.

Recientemente, Wang *et al.* (2019) denominaron sicarbones (*sichars*) a aquellos biocarbones que contienen más de 5 g de Si amorfo por kilogramo de biocarbón. Este término se aplicó a biocarbones derivados de cáscara de arroz (Wang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020; Xiao *et al.*, 2014). El silicio se mantiene después de la pirólisis e influye en el desempeño del material. En el Capítulo 2 de esta tesis se demostró su importancia como

modelador de las características superficiales (*i.e.*: PZC) de los biocarbones. El silicio es una sustancia importante en la formación de cristales inorgánicos en los biocarbones (Wang *et al.*, 2019). Sin embargo, la transformación y especiación del silicio en los biocarbones aún no ha sido estudiada. Los bambúes leñosos también acumulan sílice en sus cañas (Collin *et al.* 2011), generando *sichars* o biocarbones ricos en Si.

En el último tiempo, la industria farmacéutica ha comenzado a incluir biocarbón en productos cosméticos [*e.g.*: CHARCOAL de Pantene Pro-V, Purifying+Charcoal detox de OGX (Productos para el cabello), Detoxify Charcoal de Lidherma (Mascarillas faciales), Natural extracts de Colgate (dentífricos), entre otros]. Al mismo tiempo, los productos a base de 'bambú' son valorados en la industria farmacéutica no sólo por ser ecológicos, sustentables y refrescantes, sino también por el silicio presente en el follaje. Los extractos derivados del follaje se adicionan a la pasta dentífrica Brilliance & Soin de Elgydium, productos para el cabello de las líneas renew Potent Aloe + Bamboo de Herbal Essences o Bálsamo de Biferdil. Particularmente, en *Guadua chacoensis*, la traslocación de Si a las cañas, reúne en el biocarbón las propiedades de un material adsorbente de excelencia con la elevada concentración de Si.

A través de los resultados de las investigaciones en ciencia básica, se propuso el cultivo y aprovechamiento integral de *G. chacoensis* para el desarrollo de nuevas economías regionales en el noreste de la Argentina. Desde el aprovechamiento de los guaduales como bonos de carbono, sus cañas para construcciones (Lindholm & Palm, 2007), los turiones (brotes) como fuente de alimento (Fernandez *et al.*, 2019) y el follaje como suplemento en la alimentación de animales (Panizzo, 2012; Panizzo *et al.*, 2017). Finalmente, en esta tesis, se emplearon las cañas sin valor comercial para la obtención de

un saneador ambiental que puede ser aplicable a otros contaminantes y con usos variados, en armonía con una economía circular.

## Bibliografía

- Abejón, A., Garea, A., Irabien, A. 2015. Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption. *Separation and Purification Technology*, **144**, 46-53.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, **99**, 19-33.
- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Chen, M. 2016. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater. *Bioresource technology*, **214**, 836-851.
- Akter, K.F., Owens, G., Davey, D.E., Naidu, R. 2005. Arsenic speciation and toxicity in biological systems. in: *Reviews of environmental contamination and toxicology*, Springer, pp. 97-149.
- Alchouron, J. 2015. Obtención, caracterización y uso del carbón de bambú de *Guadua chacoensis* (Poaceae, Bambusoideae, Bambuseae) en la remediación de aguas contaminadas con arsénico, Vol. Licenciatura en Ciencias Ambientales. Trabajo de tesina para obtener el título de Licenciada en Ciencias Ambientales, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- Alchouron, J., Navarathna, C., Chludil, H.D., Dewage, N.B., Perez, F., Hassan, E.B., Pittman, C.U., Jr., Vega, A.S., Mlsna, T.E. 2020. Assessing South American *Guadua chacoensis* bamboo biochar and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle dispersed analogues for aqueous arsenic(V) remediation. *Sci Total Environ*, **706**, 135943.
- Alchouron, J., Navarathna, C., Rodrigo, P.M., Snyder, A., Chludil, H.D., Vega, A.S., Bosi, G., Perez, F., Mohan, D., Pittman Jr, C.U. 2021. Household arsenic contaminated water treatment employing iron oxide/bamboo biochar composite: An approach to technology transfer. *Journal of colloid and interface science*, **587**, 767-779.
- Ali, S., Rizwan, M., Shakoor, M.B., Jilani, A., Anjum, R. 2020. High sorption efficiency for As (III) and As (V) from aqueous solutions using novel almond shell biochar. *Chemosphere*, **243**, 125330.
- Alkurdi, S.S.A., Herath, I., Bundschuh, J., Al-Juboori, R.A., Vithanage, M., Mohan, D. 2019. Biochar versus bone char for a sustainable inorganic arsenic mitigation in water: What needs to be done in future research? *Environ Int*, **127**, 52-69.
- Amen, R., Bashir, H., Bibi, I., Shaheen, S.M., Niazi, N.K., Shahid, M., Hussain, M.M., Antoniadis, V., Shakoor, M.B., Al-Solaimani, S.G. 2020. A critical review on arsenic removal from water using biochar-based sorbents: The significance of modification and redox reactions. *Chemical Engineering Journal*, 125195.
- Anderson, P.R., Benjamin, M.M. 1985. Effect of silicon on the crystallization and adsorption properties of ferric oxides. *Environmental science & technology*, **19**(11), 1048-1053.
- Anirudhan, T.S., Unnithan, M.R. 2007. Arsenic(V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *Chemosphere*, **66**(1), 60-6.
- Asada, T., Ishihara, S., Yamane, T., Toba, A., Yamada, A., Oikawa, K. 2002. Science of bamboo charcoal: study on carbonizing temperature of bamboo charcoal and removal capability of harmful gases. *Journal of health science*, **48**(6), 473-479.
- Asere, T.G., Stevens, C.V., Du Laing, G. 2019. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: A review. *Sci Total Environ*, **676**, 706-720.
- Assembly, G. 2010. The human right to water and sanitation (A/RES/64/292). *United Nations* (28 July).
- Assembly, G. 2015. Sustainable development goals. *SDGs Transform Our World*, **2030**.
- Astolfi, E., Maccagno, A., Fernández, J.G., Vaccaro, R., Stimola, R. 1981. Relation between arsenic in drinking water and skin cancer. *Biological Trace Element Research*, **3**(2), 133-143.

- Awasthi, M.K., Duan, Y., Awasthi, S.K., Liu, T., Zhang, Z. 2020. Influence of bamboo biochar on mitigating greenhouse gas emissions and nitrogen loss during poultry manure composting. *Bioresource technology*, **303**, 122952.
- Babić, B.M., Milonjić, S.K., Polovina, M., Kaludierović, B. 1999. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, **37**(3), 477-481.
- Baig, S.A., Zhu, J., Muhammad, N., Sheng, T., Xu, X. 2014. Effect of synthesis methods on magnetic Kans grass biochar for enhanced As (III, V) adsorption from aqueous solutions. *Biomass and Bioenergy*, **71**, 299-310.
- Bakshi, S., Banik, C., Rathke, S.J., Laird, D.A. 2018. Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes. *Water research*, **137**, 153-163.
- Bardach, A.E., Ciapponi, A., Soto, N., Chaparro, M.R., Calderon, M., Briatore, A., Cadoppi, N., Tassara, R., Litter, M.I. 2015. Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. *Sci Total Environ*, **538**, 802-16.
- Begum, S.A., Golam Hyder, A., Vahdat, N. 2016. Adsorption isotherm and kinetic studies of As (V) removal from aqueous solution using cattle bone char. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, **65**(3), 244-252.
- Blanes, P.S., Giménez, M.C. 2006. Evaluación de los Niveles de Hierro y Arsénico en Aguas Naturales Subterráneas de la Región Centro-Oeste de la Provincia del Chaco-Argentina. *Información tecnológica*, **17**(3), 3-8.
- Bolan, N., Syers, J., Tillman, R. 1986. Ionic strength effects on surface charge and adsorption of phosphate and sulphate by soils. *Journal of Soil Science*, **37**(3), 379-388.
- Bombuwala Dewage, N., Liyanage, A.S., Pittman, C.U., Jr., Mohan, D., Mlsna, T. 2018. Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersed on Douglas fir biochar. *Bioresour Technol*, **263**, 258-265.
- Borah, D., Satokawa, S., Kato, S., Kojima, T. 2009. Sorption of As (V) from aqueous solution using acid modified carbon black. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(2-3), 1269-1277.
- Bordoloi, S., Nath, S.K., Gogoi, S., Dutta, R.K. 2013. Arsenic and iron removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH: laboratory and field studies. *Journal of hazardous materials*, **260**, 618-626.
- Boyd, P.W., Ellwood, M.J., Tagliabue, A., Twining, B.S. 2017. Biotic and abiotic retention, recycling and remineralization of metals in the ocean. *Nature Geoscience*, **10**(3), 167-173.
- Braghiroli, F.L., Calugaru, I.L., Gonzalez-Merchan, C., Neculita, C.M., Bouafif, H., Koubaa, A. 2020. Efficiency of eight modified materials for As (V) removal from synthetic and real mine effluents. *Minerals Engineering*, **151**, 106310.
- Buerger, M. 1936. The symmetry and crystal structure of the minerals of the arsenopyrite group. *Z. Kristallogr*, **95**, 83-113.
- Bundschuh, J., Armienta, M.A., Morales-Simfors, N., Alam, M.A., López, D.L., Delgado Quezada, V., Dietrich, S., Schneider, J., Tapia, J., Sracek, O. 2020. Arsenic in Latin America: New findings on source, mobilization and mobility in human environments in 20 countries based on decadal research 2010-2020. *Critical reviews in environmental science and technology*, 1-139.
- Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Sracek, O., Mellano, M.F., Ramírez, A.E., Storniolo, A.d.R., Martín, R.A., Cortes, J., Litter, M.I., Jean, J.-S. 2011. Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **46**(11), 1297-1310.
- Bundschuh, J., Litter, M. 2010. Opciones sustentables para resolver el problema de arsénico en Iberoamérica.
- Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.-S., Liu, C.-W., López, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R. 2012. One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, **429**, 2-35.

- Carballo, M., Badini, R., Gonzalez, G. 2006. Epidemiología del HACRE en la República Argentina. *Unidad Ceprococor*.
- Carretero, S., Kruse, E. 2015. Iron and manganese content in groundwater on the northeastern coast of the Buenos Aires province, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, **73**(5), 1983-1995.
- Cesare, M., Cruz, L., Zamora, P., Hilario, F., Callupe, N., Calle, J., Gonzales, H. 2018. Caracterización química y física del bambú. *Guadua angustifolia*.
- Colter, A., Mahler, R.L. 2006. *Iron in drinking water*. University of Idaho Moscow.
- Collin, B., Doelsch, E., Keller, C., Panfili, F., Meunier, J.-D. 2011. Distribution and variability of silicon, copper and zinc in different bamboo species. *Plant and Soil*, **351**(1-2), 377-387.
- Cuéllar, A., Muñoz, I. 2010. Fibra de guadua como refuerzo de matrices poliméricas. *Dyna*, **77**(162), 137-142.
- Cullen, J.S., Incorvia, S.A., Vogt, J.A. 1984. Adsorbent cartridge, Google Patents.
- Custodio, E., Llamas, M.R. 1976. *Hidrología subterránea*. Omega Barcelona.
- Chammui, Y., Sooksamiti, P., Naksata, W., Arqueropanyo, O.-A. 2014. Kinetic and mechanism of arsenic ions removal by adsorption on leonardite char as low cost adsorbent material. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **59**(1), 2378-2381.
- Chowdhury, M.R.I., Mulligan, C.N. 2011. Biosorption of arsenic from contaminated water by anaerobic biomass. *Journal of hazardous materials*, **190**(1-3), 486-492.
- Decreto 831/93. 1993. Residuos peligrosos. Generación, transporte y disposición de residuos peligrosos, (Ed.) R.d.l. 24.051., Ministerio de justicia y derechos humanos de la, Presidencia de la Nación Argentina.
- Deliyanni, E., Bandosz, T.J., Matis, K.A. 2013. Impregnation of activated carbon by iron oxyhydroxide and its effect on arsenate removal. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **88**(6), 1058-1066.
- Deng, R., Huang, D., Zeng, G., Wan, J., Xue, W., Wen, X., Liu, X., Chen, S., Li, J., Liu, C. 2019. Decontamination of lead and tetracycline from aqueous solution by a promising carbonaceous nanocomposite: Interaction and mechanisms insight. *Bioresource technology*, **283**, 277-285.
- Deschamps, E., Ciminelli, V.S., Weidler, P.G., Ramos, A.Y. 2003. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and Clay Minerals*, **51**(2), 197-204.
- Devesa, V., Martinez, A., Suner, M., Vélez, D., Almela, C., Montoro, R. 2001. Effect of cooking temperatures on chemical changes in species of organic arsenic in seafood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**(5), 2272-2276.
- Dewage, N.B., Liyanage, A.S., Smith, Q., Pittman Jr, C.U., Perez, F., Mohan, D., Mlsna, T. 2019. Fast aniline and nitrobenzene remediation from water on magnetized and nonmagnetized Douglas fir biochar. *Chemosphere*, **225**, 943-953.
- Ding, Z., Xu, X., Phan, T., Hu, X., Nie, G. 2018. High adsorption performance for As(III) and As(V) onto novel aluminum-enriched biochar derived from abandoned Tetra Paks. *Chemosphere*, **208**, 800-807.
- Draghi, C. 2015. Invisible y letal. in: *NEXciencia*, NEXciencia, Exactas, Universidad de Buenos Aires.
- EPA. 1992. Toxicity characteristics leaching procedure, Method 1311.
- Fan, J., Xu, X., Ni, Q., Lin, Q., Fang, J., Chen, Q., Shen, X., Lou, L. 2018. Enhanced As (V) removal from aqueous solution by biochar prepared from iron-impregnated corn straw. *Journal of Chemistry*, **2018**.
- Fang, Y. 2014. A novel intracellular protein delivery system-Magnesium phosphate nanoparticles with cationic lipid coating for catalase intracellular delivery.
- Fernández-Turiel, J., Galindo, G., Parada, M.Á., Gimeno, D., García-Vallès, M., Saavedra Alonso, J. 2005. Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento.



- Fernandez, P.V., Zelaya, V.M., Cobello, L., Vega, A.S., Ciancia, M. 2019. Glucuronoarabinoxylans and other cell wall polysaccharides from shoots of *Guadua chacoensis* obtained by extraction in different conditions. *Carbohydr Polym*, **226**, 115313.
- Forsberg, C., So, R. 1980. Eutrophication parameters and trophic state indices in 30 Swedish waste-receiving lakes.
- Franks, G.V., Meagher, L. 2003. The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **214**(1-3), 99-110.
- Freundlich, H. 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, **57**(385471), 1100-1107.
- Frišták, V., Moreno-Jiménez, E., Fresno, T., Diaz, E. 2018. Effect of Physical and Chemical Activation on Arsenic Sorption Separation by Grape Seeds-Derived Biochar. *Separations*, **5**(4), 59.
- Fu, M. 2007. *Sustainable management and utilization of sympodial bamboos*. China Forestry Publishing House.
- García, S.I. 2011. Hidroarsenicismo crónico regional endémico, HACRE: Módulo de Capacitación. *Buenos Aires: Ministerio de Salud de la Nación. Programa Nacional de Prevención y Control de las Intoxicaciones*, 1-60.
- Geankoplis, C.J. 2003. *Transport processes and separation process principles:(includes unit operations)*. Prentice Hall Professional Technical Reference.
- Ghorai, S., Pant, K.K. 2005. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, **42**(3), 265-271.
- Guerreiro, C. 2014. Flowering cycles of woody bamboos native to southern South America. *Journal of plant research*, **127**(2), 307-313.
- Guerreiro, C., Vega, A.S. 2021. Bamboo Flowering in South America: What the Past Tells about the Future. in: *Biotechnological Advances in Bamboo*, Springer, pp. 353-377.
- Guzmán, A., Nava, J.L., Coreño, O., Rodríguez, I., Gutiérrez, S. 2016. Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor. *Chemosphere*, **144**, 2113-2120.
- Hale, S., Hanley, K., Lehmann, J., Zimmerman, A., Cornelissen, G. 2011. Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar. *Environmental Science & Technology*, **45**(24), 10445-10453.
- Hameed, B., Din, A.M., Ahmad, A. 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, **141**(3), 819-825.
- Han, Z., Sani, B., Mroziak, W., Obst, M., Beckingham, B., Karapanagioti, H.K., Werner, D. 2015. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. *Water research*, **70**, 394-403.
- Hasan, S., Krishnaiah, A., Ghosh, T.K., Viswanath, D.S., Boddu, V.M., Smith, E.D. 2006. Adsorption of divalent cadmium (Cd (II)) from aqueous solutions onto chitosan-coated perlite beads. *Industrial & engineering chemistry research*, **45**(14), 5066-5077.
- He, R., Peng, Z., Lyu, H., Huang, H., Nan, Q., Tang, J. 2018. Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal. *Science of the Total Environment*, **612**, 1177-1186.
- Hem, J.D. 1985. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. Department of the Interior, US Geological Survey.
- Hu, X., Ding, Z., Zimmerman, A.R., Wang, S., Gao, B. 2015. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. *Water Res*, **68**, 206-16.
- Huang, L., Wu, H., van der Kuijp, T.J. 2015. The health effects of exposure to arsenic-contaminated drinking water: a review by global geographical distribution. *International journal of environmental health research*, **25**(4), 432-452.

- Hussain, M., Imran, M., Abbas, G., Shahid, M., Iqbal, M., Naeem, M.A., Murtaza, B., Amjad, M., Shah, N.S., Khan, Z.U.H. 2019. A new biochar from cotton stalks for As (V) removal from aqueous solutions: its improvement with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KOH. *Environmental Geochemistry and Health*, 1-16.
- Jäger, I., Fratzl, P. 2000. Mineralized collagen fibrils: a mechanical model with a staggered arrangement of mineral particles. *Biophysical journal*, **79**(4), 1737-1746.
- Jiang, D., Chu, B., Amano, Y., Machida, M. 2018. Removal and recovery of phosphate from water by Mg-laden biochar: Batch and column studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **558**, 429-437.
- Jiang, J.-Q., Ashekuzzaman, S.M., Hargreaves, J.S.J., McFarlane, A.R., Badruzzaman, A.B.M., Tarek, M.H. 2015. Removal of Arsenic (III) from groundwater applying a reusable Mg-Fe-Cl layered double hydroxide. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **90**(6), 1160-1166.
- Johansson, C.L., Paul, N.A., de Nys, R., Roberts, D.A. 2016. Simultaneous biosorption of selenium, arsenic and molybdenum with modified algal-based biochars. *Journal of environmental management*, **165**, 117-123.
- Judziewicz, E.J., Clark, L.G., Londoño, X., Stern, M.J. 1999. *American bamboos*. Smithsonian Institution Press.
- Kabir, H., Gupta, A.K., Tripathy, S. 2020. Fluoride and human health: Systematic appraisal of sources, exposures, metabolism, and toxicity. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **50**(11), 1116-1193.
- Kalaruban, M., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Nur, T., Hasan Johir, M.A., Nguyen, T.H., Trinh, M.V., Vigneswaran, S. 2019. Iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal: Application to practical column filters. *J Environ Manage*, **239**, 235-243.
- Karunanayake, A.G., Navarathna, C.M., Gunatilake, S.R., Crowley, M., Anderson, R., Mohan, D., Perez, F., Pittman, C.U.J., Mlsna, T. 2019. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Dispersed on Douglas Fir Biochar for Phosphate Sorption. *ACS Applied Nano Materials*, **2**(6), 3467-3479.
- Karunanayake, A.G., Todd, O.A., Crowley, M.L., Ricchetti, L.B., Pittman, C.U.J., Anderson, R., Mlsna, T.E. 2017. Rapid removal of salicylic acid, 4-nitroaniline, benzoic acid and phthalic acid from wastewater using magnetized fast pyrolysis biochar from waste Douglas fir. *Chemical Engineering Journal*, **319**, 75-88.
- Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I. 2002. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water research*, **36**(20), 5141-5155.
- Kim, J., Song, J., Lee, S.-M., Jung, J. 2019. Application of iron-modified biochar for arsenite removal and toxicity reduction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **80**, 17-22.
- Klinowski, J., Cheng, C.-F., Sanz, J., Rojo, J.M., Mackay, A.L. 1998. Structural studies of tabasheer, an opal of plant origin. *Philosophical Magazine A*, **77**(1), 201-216.
- Kumar, N.S., Goel, S. 2010. Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process. *Journal of hazardous materials*, **173**(1-3), 528-533.
- Kumar, R., Patel, M., Singh, P., Bundschuh, J., Pittman, C.U., Jr., Trakal, L., Mohan, D. 2019. Emerging technologies for arsenic removal from drinking water in rural and peri-urban areas: Methods, experience from, and options for Latin America. *Sci Total Environ*, **694**, 133427.
- Langmuir, D., Mahoney, J., Rowson, J. 2006. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO<sub>4</sub>· 2H<sub>2</sub>O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(12), 2942-2956.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, **40**(9), 1361-1403.

- Lehmann, J., Joseph, S. 2009. *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and implementation*. Routledge, Earthscans, UK.
- Li, M., Ma, S., Zhu, X. 2016. Preparation of activated carbon from pyrolyzed rice husk by leaching out ash content after CO<sub>2</sub> activation. *BioResources*, **11**(2), 3384-3396.
- Li, R., Wang, J.J., Gaston, L.A., Zhou, B., Li, M., Xiao, R., Wang, Q., Zhang, Z., Huang, H., Liang, W. 2018. An overview of carbothermal synthesis of metal-biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. *Carbon*, **129**, 674-687.
- Liese, W. 1998. *The anatomy of bamboo culms*. Brill.
- Lillo-Ródenas, M., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2003. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, **41**(2), 267-275.
- Lin, L., Song, Z., Khan, Z.H., Liu, X., Qiu, W. 2019. Enhanced As (III) removal from aqueous solution by Fe-Mn-La-impregnated biochar composites. *Science of the total environment*, **686**, 1185-1193.
- Lin, S., Lu, D., Liu, Z. 2012. Removal of arsenic contaminants with magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, **211**, 46-52.
- Lindholm, M., Palm, S. 2007. *Guadua chacoensis* in Bolivian investigation of mechanical properties of a bamboo species. in: *Department of Management and Engineering Centre for Wood Technology & Design*, Vol. Masters, University of Linköping. Sweden.
- Litter, M.I., Ingallinella, A.M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., Torres, E.M.F., Taylor, S., Frangie, S., Herkovits, J. 2019. Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. *Science of the total environment*, **676**, 756-766.
- Litter, M.I., Morgada, M.E., Bundschuh, J. 2010. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environ Pollut*, **158**(5), 1105-18.
- Liu, C.-H., Chuang, Y.-H., Chen, T.-Y., Tian, Y., Li, H., Wang, M.-K., Zhang, W. 2015. Mechanism of arsenic adsorption on magnetite nanoparticles from water: thermodynamic and spectroscopic studies. *Environmental science & technology*, **49**(13), 7726-7734.
- Lizarazu, M.A., Rúgolo de Agrasar, Z.E., Vega, A.S. 2013. A New Species of *Guadua* (Poaceae, Bambusoideae, Bambuseae) and Synopsis of the Genus in Argentina and Neighboring Regions. *Systematic Botany*, **38**(4), 1062-1075.
- Lizarazu, M.A., Vega, A.S. 2012. *Guadua*. in: *Flora Argentina. Plantas Vasculares de la República Argentina. Monocotyledoneae: Poaceae: Aristidoideae-Pharoidae*, (Eds.) F.O. Zuloaga, Z.E. Rúgolo, A.M. Anton, Vol. 1, pp. 59-63.
- Londoño, X. 2009. *Guadua angustifolia* forestry nucleus in Colombia: contribution to environmental preservation and to local social development. *Proceedings of the 8th World Bamboo Congress*. pp. 60-68.
- Londoño, X., Camayo, G.C., Riaño, N.M., López, Y. 2002. Characterization of the anatomy of *Guadua angustifolia* (Poaceae: Bambusoideae) culms. *Bamboo Science and Culture*, **16**(1), 18-31.
- Lozano-Castello, D., Lillo-Ródenas, M., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. 2001. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon*, **39**(5), 741-749.
- Mannan, S., Paul Knox, J., Basu, S. 2017. Correlations between axial stiffness and microstructure of a species of bamboo. *Royal Society open science*, **4**(1), 160412.
- McClure, F. 1966. A. The bamboos. A fresh perspective. A. *The bamboos. A fresh perspective*.
- McClure, F.A. 1953. *Bamboo as a building material*. Peace Corps, Information Collection and Exchange.
- McClure, F.A. 1938. *Notes on Bamboo Culture: With Special Reference to Southern China*.
- McNaughton, S., Tarrants, J. 1983. Grass leaf silicification: natural selection for an inducible defense against herbivores. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **80**(3), 790-791.

- Menhage-Bena, R., Kazemian, H., Ghazi-Khansari, M., Hosseini, M., Shahtaheri, S. 2004. Evaluation of some natural zeolites and their relevant synthetic types as sorbents for removal of arsenic from drinking water. *Iranian Journal of Public Health*, **33**(1), 36-44.
- Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A. 2013. State of the art for the biosorption process—a review. *Applied biochemistry and biotechnology*, **170**(6), 1389-1416.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Jr. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents--A critical review. *J Hazard Mater*, **142**(1-2), 1-53.
- Mohan, D., Pittman Jr, C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of hazardous materials*, **142**(1-2), 1-53.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, C.U., Jr. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent--a critical review. *Bioresour Technol*, **160**, 191-202.
- Monárrez-Cordero, B.E., Amézaga-Madrid, P., Leyva-Porras, C.C., Pizá-Ruiz, P., Miki-Yoshida, M. 2016. Study of the Adsorption of Arsenic (III and V) by Magnetite Nanoparticles Synthesized via AACVD. *Materials Research*, **19**, 103-112.
- Morgada, M.E., Levy, I.K., Salomone, V., Farías, S.S., López, G., Litter, M.I. 2009. Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids. *Catalysis Today*, **143**(3-4), 261-268.
- Mouzourakis, E., Georgiou, Y., Louloudi, M., Konstantinou, I., Deligiannakis, Y. 2017. Recycled-tire pyrolytic carbon made functional: A high-arsenite [As (III)] uptake material PyrC350®. *Journal of hazardous materials*, **326**, 177-186.
- Moyano, M. 2017. Socióloga argentina produce remeras ecológicas con fibra de bambú. in: *El Federal*. Ecología.
- Naderi, M. 2015. Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). in: *Progress in filtration and separation*, Elsevier, pp. 585-608.
- Naujokas, M.F., Anderson, B., Ahsan, H., Aposhian, H.V., Graziano, J.H., Thompson, C., Suk, W.A. 2013. The broad scope of health effects from chronic arsenic exposure: update on a worldwide public health problem. *Environmental health perspectives*, **121**(3), 295-302.
- Nauta, P. 2011. Water pitcher filter, Google Patents.
- Navarathna, C., Alchouron, J., Liyanage, A., Herath, A., Wathudura, P., Nawalage, S., Rodrigo, P., Gunatilake, S., Mohan, D., Pittman Jr, C. 2020a. Recent Developments in Aqueous Arsenic (III) Remediation Using Biomass-Based Adsorbents. in: *Contaminants in Our Water: Identification and Remediation Methods*, ACS Publications, pp. 197-251.
- Navarathna, C.M., Bombuwala Dewage, N., Keeton, C., Pennisson, J., Henderson, R., Lashley, B., Zhang, X., Hassan, E.B., Perez, F., Mohan, D. 2020b. Biochar Adsorbents with Enhanced Hydrophobicity for Oil Spill Removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**(8), 9248-9260.
- Navarathna, C.M., Karunanayake, A.G., Gunatilake, S.R., Pittman, C.U., Jr., Perez, F., Mohan, D., Mlsna, T. 2019. Removal of Arsenic(III) from water using magnetite precipitated onto Douglas fir biochar. *J Environ Manage*, **250**, 109429.
- Nguyen, T.H., Nguyen, A.T., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Nguyen, T.H.H., Tran, H.N. 2021. Low-cost laterite-laden household filters for removing arsenic from groundwater in Vietnam and waste management. *Process Safety and Environmental Protection*.
- Nguyen, T.H., Pham, T.H., Nguyen Thi, H.T., Nguyen, T.N., Nguyen, M.-V., Tran Dinh, T., Nguyen, M.P., Do, T.Q., Phuong, T., Hoang, T.T. 2019. Synthesis of Iron-Modified Biochar Derived from Rice Straw and Its Application to Arsenic Removal. *Journal of Chemistry*, **2019**.
- Niazi, N.K., Bibi, I., Shahid, M., Ok, Y.S., Burton, E.D., Wang, H., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., Lüttge, A. 2018. Arsenic removal by perilla leaf biochar in aqueous solutions and

- groundwater: an integrated spectroscopic and microscopic examination. *Environmental Pollution*, **232**, 31-41.
- Nikic, J., Agbaba, J., Watson, M.A., Tubic, A., Solic, M., Maletic, S., Dalmacija, B. 2019. Arsenic adsorption on Fe-Mn modified granular activated carbon (GAC-FeMn): batch and fixed-bed column studies. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, **54**(3), 168-178.
- Ning, R.Y. 2002. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*, **143**(3), 237-241.
- Nordstrom, D.K. 2002. Worldwide occurrences of arsenic in ground water, American Association for the Advancement of Science.
- Ono, S., Kikegawa, T., Hirao, N., Mibe, K. 2010. High-pressure magnetic transition in hcp-Fe. *American Mineralogist*, **95**(5-6), 880-883.
- Ortega, A., Oliva, I., Contreras, K.E., González, I., Cruz-Díaz, M.R., Rivero, E.P. 2017. Arsenic removal from water by hybrid electro-regenerated anion exchange resin/electrodialysis process. *Separation and Purification Technology*, **184**, 319-326.
- Osicka, R.M., Agulló, N.S., Herrera Ahuad, C.E., Giménez, M.C. 2002. Evaluación de las concentraciones de fluoruro y arsénico en las aguas subterráneas del Domo Central de la Provincia del Chaco. *Website: www.msal.gov.ar/htm/site/pdf/FyAsChaco.pdf*.
- Osorio, L., Trujillo, E., Lens, F., Ivens, J., Verpoest, I., Van Vuure, A. 2018. In-depth study of the microstructure of bamboo fibres and their relation to the mechanical properties. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **37**(17), 1099-1113.
- Panizzo, C.C. 2012. Potencial uso forrajero del follaje de *Guadua chacoensis* (Poaceae, Bambusoideae, Bambuseae) en sistemas ganaderos del noreste argentino. *. Trabajo de intensificación, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, Argentina*.
- Panizzo, C.C., Fernandez, P.V., Colombatto, D., Ciancia, M., Vega, A.S. 2017. Anatomy, nutritional value and cell wall chemical analysis of foliage leaves of *Guadua chacoensis* (Poaceae, Bambusoideae, Bambuseae), a promising source of forage. *J Sci Food Agric*, **97**(4), 1349-1358.
- Parks, G.A. 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*, **65**(2), 177-198.
- Patel, H. 2019. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, **9**(3).
- Pawar, A., Panwar, N.L. 2021. Biochar Production for Environmental Application. in: *Bioenergy Engineering*, CRC Press, pp. 173-191.
- Pignatello, J.J., Xing, B. 1995. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental science & technology*, **30**(1), 1-11.
- Pokrovski, G.S., Schott, J., Farges, F., Hazemann, J.-L. 2003. Iron (III)-silica interactions in aqueous solution: insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(19), 3559-3573.
- Puntoriero, M.L., Cirelli, A.F., Volpedo, A.V. 2015. Geochemical mechanisms controlling the chemical composition of groundwater and surface water in the southwest of the Pampean plain (Argentina). *Journal of Geochemical Exploration*, **150**, 64-72.
- Qin, Y., Zhu, X., Su, Q., Anumah, A., Gao, B., Lyu, W., Zhou, X., Xing, Y., Wang, B. 2020. Enhanced removal of ammonium from water by ball-milled biochar. *Environmental geochemistry and health*, **42**(6), 1579-1587.
- Ragonese, A. 1943. Aprovechamiento de las Bambúseas santafecinas. *. Revista Argentina de Agronomía* (10), 191-192.
- Rahman, S., Navarathna, C.M., Das, N.K., Alchouron, J., Reneau, P., Stokes, S., Thirumalai, R.V., Perez, F., Hassan, E.B., Mohan, D. 2021. High capacity aqueous phosphate reclamation using Fe/Mg-layered double hydroxide (LDH) dispersed on biochar. *Journal of Colloid and Interface Science*, **597**, 182-195.

- Rajapaksha, A.U., Vithanage, M., Jayarathna, L., Kumara, C.K. 2011. Natural Red Earth as a low cost material for arsenic removal: Kinetics and the effect of competing ions. *Applied geochemistry*, **26**(4), 648-654.
- Rajput, S., Pittman Jr, C.U., Mohan, D. 2016. Magnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb<sup>2+</sup>) and chromium (Cr<sup>6+</sup>) removal from water. *Journal of colloid and interface science*, **468**, 334-346.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K. 2011. *Arsenic pollution: a global synthesis*. John Wiley & Sons.
- Regmi, P., Garcia Moscoso, J.L., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., Schafran, G. 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J Environ Manage*, **109**, 61-9.
- Robertson, E.J., Florence, M. 1998. Water filtration cartridge, Google Patents.
- Roy, P., Mondal, N.K., Bhattacharya, S., Das, B., Das, K. 2013. Removal of arsenic(III) and arsenic(V) on chemically modified low-cost adsorbent: batch and column operations. *Applied Water Science*, **3**(1), 293-309.
- Ruiz-Sanchez, E., Tyrrell, C.D., Londoño, X., Oliveira, R.P., Clark, L.G. 2021. Diversity, distribution, and classification of Neotropical woody bamboos (Poaceae: Bambusoideae) in the 21st Century. *Botanical Sciences*, **99**(2), 198-228.
- Sadegh-Zadeh, F., Seh-Bardan, B.J. 2013. Adsorption of As (III) and As (V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**(4), 981-988.
- Salameh, Y., Albadarin, A.B., Allen, S., Walker, G., Ahmad, M. 2015. Arsenic (III, V) adsorption onto charred dolomite: charring optimization and batch studies. *Chemical Engineering Journal*, **259**, 663-671.
- Sancha, A., Fuentealba, C. 2009. Application of coagulation–filtration processes to remove arsenic from low-turbidity waters. *Natural Arsenic in Groundwater of Latin America*. In: *Bundschuh, J., Bhattacharya, P.(Eds.), Arsenic in the Environment*, **1**, 687e697.
- Sancha Fernández, A.M. 2006. Review of coagulation technology for removal of arsenic: Case of Chile.
- Sastre, M., Rodríguez, H., Varillas, A., Salim, B. 1997. Hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) y comunidad. *Congreso Internacional sobre Aguas. Buenos Aires, Argentina, W-13*.
- Satya, S., Bal, L.M., Singhal, P., Naik, S. 2010. Bamboo shoot processing: food quality and safety aspect (a review). *Trends in Food Science & Technology*, **21**(4), 181-189.
- Schenone, N., Volpedo, A.V., Cirelli, A.F. 2007. Trace metal contents in water and sediments in Samborombón Bay wetland, Argentina. *Wetlands Ecology and Management*, **15**(4), 303-310.
- Senthilkumar, R., Reddy Prasad, D.M., Govindarajan, L., Saravanakumar, K., Naveen Prasad, B.S. 2019. Synthesis of green marine algal-based biochar for remediation of arsenic(V) from contaminated waters in batch and column mode of operation. *Int J Phytoremediation*, 1-8.
- Shakoor, M.B., Niazi, N.K., Bibi, I., Murtaza, G., Kunhikrishnan, A., Seshadri, B., Shahid, M., Ali, S., Bolan, N.S., Ok, Y.S. 2016. Remediation of arsenic-contaminated water using agricultural wastes as biosorbents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **46**(5), 467-499.
- Shih, M.-C. 2005. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, **172**(1), 85-97.
- Sigdel, A., Park, J., Kwak, H., Park, P.-K. 2016. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **35**, 277-286.
- Simonin, J.-P. 2016. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, **300**, 254-263.

- Simonin, J.-P., Bouté, J. 2016. Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics. *Revista mexicana de ingeniería química*, **15**(1), 161-173.
- Singh, P., Sarswat, A., Pittman Jr, C.U., Mlsna, T., Mohan, D. 2020. Sustainable Low-Concentration Arsenite [As (III)] Removal in Single and Multicomponent Systems Using Hybrid Iron Oxide–Biochar Nanocomposite Adsorbents—A Mechanistic Study. *ACS omega*, **5**(6), 2575-2593.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M. 2015. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. *Ecotoxicol Environ Saf*, **112**, 247-70.
- Soreng, R.J., Peterson, P.M., Romaschenko, K., Davidse, G., Teisher, J.K., Clark, L.G., Barberá, P., Gillespie, L.J., Zuloaga, F.O. 2017. A worldwide phylogenetic classification of the Poaceae (Gramineae) II: An update and a comparison of two 2015 classifications. *Journal of Systematics and Evolution*, **55**(4), 259-290.
- Sutens, B., Swusten, T., Zhong, K., Jochum, J.K., Van Bael, M.J., Van der Eycken, E.V., Brullot, W., Bloemen, M., Verbiest, T. 2016. Tunability of size and magnetic moment of iron oxide nanoparticles synthesized by forced hydrolysis. *Materials*, **9**(7), 554.
- Swiecky, C., Garcia, S., Villaamil Lepori, E. 2006. Epidemiología del hidroarsenicismo crónico regional endémico en la república argentina. *Estudio colaborativo multicéntrico. Asociación Toxicológica Argentina. Secretaría del Ambiente y Desarrollo Sustentable. Argentina*.
- Tabassum, R.A., Shahid, M., Niazi, N.K., Dumat, C., Zhang, Y., Imran, M., Bakhat, H.F., Hussain, I., Khalid, S. 2019. Arsenic removal from aqueous solutions and groundwater using agricultural biowastes-derived biosorbents and biochar: a column-scale investigation. *International journal of phytoremediation*, **21**(6), 509-518.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., Yang, Z. 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, **125**, 70-85.
- Te, B., Wichitsathian, B., Yossapol, C., Wonglertarak, W. 2017. Development of low-cost iron mixed porous pellet adsorbent by mixture design approach and its application for arsenate and arsenite adsorption from water. *Adsorption Science & Technology*, **36**(1-2), 372-392.
- Te, B., Wichitsathian, B., Yossapol, C., Wonglertarak, W. 2018. Investigation of Arsenic Removal from Water by Iron-Mixed Mesoporous Pellet in a Continuous Fixed-Bed Column. *Water, Air, & Soil Pollution*, **229**(9).
- Torres, B., Segarra, M., Bragança, L. 2019. El bambú como alternativa de construcción sostenible. *Extensionismo, Innovación y Transferencia Tecnológica*, **5**, 389-400.
- Tsukamoto, T., Gatlin, J.T. 2014. Selective Adsorbent Fabric for Water Purification, Google Patents.
- Uddin, M.K. 2017. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, **308**, 438-462.
- Van Vinh, N., Zafar, M., Behera, S., Park, H.-S. 2015. Arsenic (III) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. *International journal of environmental science and technology*, **12**(4), 1283-1294.
- Vega, A.S., Cámara Hernández, J. 2008. La floración de *Guadua chacoensis* (Poaceae, Bambusoideae, Bambuseae). *Revista de la Facultad de Agronomía*, **28**, 107-110.
- Vega, A.S., Rúgolo de Agrasar, Z.E. 2016. *Guadua* Kunth. in: *Bambúes leñosos nativos y exóticos de la argentina*, (Ed.) Z.E. Rúgolo, Trama S.A. CABA, Argentina, pp. 99-112.
- Verma, L., Singh, J. 2019. Synthesis of novel biochar from waste plant litter biomass for the removal of Arsenic (III and V) from aqueous solution: A mechanism characterization, kinetics and thermodynamics. *J Environ Manage*, **248**, 109235.
- Villegas Aguilar, P.J., Prieto García, J.O., Bucki Wasserman, B. 2008. Estudio preliminar de la síntesis de carbones activados de bambú. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, **12**.

- Vithanage, M., Herath, I., Joseph, S., Bundschuh, J., Bolan, N., Ok, Y.S., Kirkham, M., Rinklebe, J. 2017. Interaction of arsenic with biochar in soil and water: a critical review. *Carbon*, **113**, 219-230.
- Volpedo, A., Fernandez Cirelli, A. 2013. El Lago Chasicó: similitudes y diferencias con las lagunas pampásicas.
- Wang, F.Y., Wang, H., Ma, J.W. 2010. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *Journal of hazardous materials*, **177**(1-3), 300-306.
- Wang, L., Fields, K.A., Chen, A.S. 2000. *Arsenic removal from drinking water by ion exchange and activated alumina plants*. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and ....
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Creamer, A.E., He, F. 2017. Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests. *J Hazard Mater*, **322**(Pt A), 172-181.
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A.R., Li, Y., Ma, L., Harris, W.G., Migliaccio, K.W. 2015. Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite. *Bioresour Technol*, **175**, 391-5.
- Wang, Y., Wang, X., Wang, X., Liu, M., Wu, Z., Yang, L., Xia, S., Zhao, J. 2013. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution to Ni-doped bamboo charcoal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**(1), 353-359.
- Wang, Y., Xiao, X., Xu, Y., Chen, B. 2019. Environmental Effects of Silicon within Biochar (Sichar) and Carbon–Silicon Coupling Mechanisms: A Critical Review. *Environmental Science & Technology*, **53**(23), 13570-13582.
- Wang, Y., Zhang, K., Lu, L., Xiao, X., Chen, B. 2020. Novel insights into effects of silicon-rich biochar (Sichar) amendment on cadmium uptake, translocation and accumulation in rice plants. *Environmental Pollution*, 114772.
- Wasay, S.A., Haron, M.J., Uchiumi, A., Tokunaga, S. 1996. Removal of arsenite and arsenate ions from aqueous solution by basic yttrium carbonate. *Water Research*, **30**(5), 1143-1148.
- Wathudura, P.D., Peiris, C., Navarathna, C.M., Mlsna, T.E., Kaumal, M., Vithanage, M., Gunatilake, S.R. 2020. Microwave and open vessel digestion methods for biochar. *Chemosphere*, **239**, 124788.
- Weber Jr, W.J., Morris, J.C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, **89**(2), 31-59.
- Wen, T., Wang, J., Yu, S., Chen, Z., Hayat, T., Wang, X. 2017. Magnetic Porous Carbonaceous Material Produced from Tea Waste for Efficient Removal of As(V), Cr(VI), Humic Acid, and Dyes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**(5), 4371-4380.
- WHO, W.H.O. 2011. Guidelines for drinking-water quality. *WHO chronicle*, **38**(4), 104-108.
- Wu, F.-C., Wu, P.-H., Tseng, R.-L., Juang, R.-S. 2010. Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption. *Journal of environmental management*, **91**(5), 1097-1102.
- Wu, J., Huang, D., Liu, X., Meng, J., Tang, C., Xu, J. 2018. Remediation of As (III) and Cd (II) co-contamination and its mechanism in aqueous systems by a novel calcium-based magnetic biochar. *Journal of hazardous materials*, **348**, 10-19.
- Xiao, X., Chen, B., Zhu, L. 2014. Transformation, morphology, and dissolution of silicon and carbon in rice straw-derived biochars under different pyrolytic temperatures. *Environ Sci Technol*, **48**(6), 3411-9.
- Xu, Y., Xie, X., Feng, Y., Ashraf, M.A., Liu, Y., Su, C., Qian, K., Liu, P. 2020. As (III) and As (V) removal mechanisms by Fe-modified biochar characterized using synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy and confocal micro-X-ray fluorescence imaging. *Bioresource Technology*, **304**, 122978.



- Yan, J., Xue, Y., Long, L., Zeng, Y., Hu, X. 2018. Adsorptive removal of As(V) by crawfish shell biochar: batch and column tests. *Environ Sci Pollut Res Int*, **25**(34), 34674-34683.
- Yazdani, M.R., Tuutijärvi, T., Bhatnagar, A., Vahala, R. 2016. Adsorptive removal of arsenic (V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, **214**, 149-156.
- Ye, Y.J., Zhang, Z.F. 2013. Research progress of the properties and application of bamboo charcoal. *Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publ. pp. 646-649.
- Zelaya, V.M., Fernández, P.V., Vega, A.S., Mantese, A.I., Federico, A.A., Ciancia, M. 2017. Glucuronoarabinoxylans as major cell walls polymers from young shoots of the woody bamboo *Phyllostachys aurea*. *Carbohydrate polymers*, **167**, 240-249.
- Zeng, L. 2003. A method for preparing silica-containing iron (III) oxide adsorbents for arsenic removal. *Water research*, **37**(18), 4351-4358.
- Zhu, L., Zhao, N., Tong, L., Lv, Y. 2018. Structural and adsorption characteristics of potassium carbonate activated biochar. *RSC advances*, **8**(37), 21012-21019.
- Zhu, N., Yan, T., Qiao, J., Cao, H. 2016. Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization. *Chemosphere*, **164**, 32-40.
- Ziati, M., Hazourli, S., Nouacer, S., Khelaifia, F.Z. 2012. Elimination of arsenic (III) by adsorption on coal resulting from date pits and activated thermally and chemically. *Water Quality Research Journal*, **47**(1), 91-102.
- Zubrik, A., Matik, M., Lovás, M., Štefušová, K., Danková, Z., Hredzák, S., Václavíková, M., Bendek, F., Briančin, J., Machala, L. 2018. One-step microwave synthesis of magnetic biochars with sorption properties. *Carbon Letters (Carbon Lett.)*, **26**, 31-42.