

CARBONES ACTIVADOS MODIFICADOS OBTENIDOS DE RESIDUOS VITIVINÍCOLAS PARA LA ADSORCIÓN DE MERCURIO

MODIFIED ACTIVATED CARBONS OBTAINED FROM VITICULTURE WASTE FOR MERCURY ADSORPTION

Hugo S. Silva ⁽¹⁾, Dolly L. Granados ⁽¹⁾, Silvia V. Ruiz, ⁽¹⁾ Myriam E. Giménez ⁽¹⁾, Juan P. Gómez ⁽¹⁾

El mercurio es uno de los metales más tóxicos en el medio ambiente. La adsorción se ha considerado como una alternativa económicamente factible entre las tecnologías propuestas para removerlo. Esta contribución presenta un estudio comparativo de adsorción en columna de tres carbones activados obtenidos a partir de residuos de la industria vitivinícola (escobajo de uva, lex de uva y orujo de uva), como adsorbentes de mercurio en fase líquida.

Los adsorbentes se trataron con disulfuro de carbono para introducir azufre sobre su superficie, que ha sido reportado como un elemento que favorece la adsorción de mercurio.

Se realizaron ensayos de captación de mercurio para los tres adsorbentes y se utilizaron las curvas de ruptura para comparar sus rendimientos.

Se discute la influencia de los parámetros texturales y de las variables de operación (pH y temperatura) en la capacidad de adsorción de estos sólidos.

Palabras clave: Carbones activados, azufración, residuos vitivinícolas, adsorción de mercurio

Mercury is one of the most toxic metals present in the environment. Among the proposed technologies to remove mercury, adsorption has been considered an economically feasible one. This contribution presents a comparative study of adsorption in column of three activated carbons obtained from waste of the viticulture industry (grape stalk, grape lex and grape marc), as adsorbents of mercury in liquid phase. The adsorbents were treated with carbon disulphide, to introduce sulphur onto the adsorbent surface, which has been reported as an element that favours the adsorption of mercury.

Adsorptions in column assays to entrap mercury were performed for all the activated carbons and the breakthrough curves were used to compare their performance.

The structural and textural parameters of the adsorbents, as well as the operation variables (pH and temperature) and their influence on the adsorption capacity of the solids were discussed.

Key words: Activated carbons; sulphurization; viticulture wastes; mercury adsorption

Recibido: 17 de noviembre del 2014

Aprobado en su forma original: 16 de diciembre del 2014

(1) Instituto de Ingeniería Química – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de San Juan. Av. Libertador San Martín 1109 (Oeste) Dpto. Capital (5400) San Juan, Argentina

Correo electrónico: hsilva@unsj.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El mercurio y sus compuestos son materiales industriales importantes y útiles, que han sido usados desde hace mucho como pigmentos en tinturas (cinabrio o sulfuro rojo), en instrumentación (termómetros y barómetros) y en una variedad de industrias (recuperación de oro de sus minerales, manufactura de cloro e hidróxido de sodio por electrólisis de salmuera, entre otros). Sin embargo, el mercurio es uno de los metales más tóxicos presentes en el medio ambiente. Una vez que penetra en la cadena alimenticia, concentraciones importantes de este elemento se acumulan en animales y seres humanos, causando numerosos efectos adversos en su salud.

Se han propuesto diversas tecnologías para remover este metal de medios acuosos, para prevenir los problemas derivados de su toxicidad. Éstas incluyen intercambio iónico, adsorción, precipitación de sulfuro, electrodeposición, extracción con solventes, transporte a través de membranas. Entre las alternativas tecnológicas disponibles para la eliminación de trazas de metales en agua, la adsorción ha sido considerada como una opción económicamente adecuada (Babic *et al.*, 2002; Antochshuk *et al.*, 2003; Costa *et al.*, 2005; Inbaraj y Sulochana, 2006; Namasivayam y Sangeetha, 2006; Velicu *et al.*, 2007; Al-Degs *et al.*, 2009; Blázquez *et al.*, 2009).

Los carbones activados son sólidos adsorbentes que pueden obtenerse a partir de una variedad de materias primas, incluyendo residuos de actividades industriales (Baçaoui *et al.*, 2001; Deiana *et al.*, 2004; Amaya *et al.*, 2007; Alexandre-Franco *et al.* 2011; Gutiérrez-Segura *et al.*, 2012). La disposición final de residuos de biomasa de actividades agrícolas es a menudo un serio problema ambiental. Una solución para esta situación es la reutilización de estos residuos para obtener carbón activado, que es uno de los materiales más ampliamente utilizados debido a sus excepcionales propiedades adsorbentes. Se ha encontrado que estos sólidos porosos son una alternativa efectiva para remover mercurio del agua (Ekinici *et al.*, 2002; Yardim *et al.*,

2003; Kadirvelu *et al.*, 2004; Goel *et al.*, 2005; Mullett *et al.*, 2007).

La adsorción en fase líquida es un fenómeno complejo porque tanto el soluto como el solvente compiten por la superficie sólida. Brevemente, la adsorción de un soluto depende de su tamaño molecular y propiedades químicas como también de las propiedades texturales y la química superficial del adsorbente (Gregg y Sing, 1982).

La mayor parte del mercurio en solución acuosa se encuentra en la forma de especies complejas que pueden ser positivas, negativas o neutras, dependiendo del pH de la solución. La situación es aún más complicada porque el tipo de especie preferentemente adsorbida sobre la superficie del adsorbente depende de la carga neta de la superficie del sólido, que a su vez depende del pH de la solución (Carrott *et al.*, 1998). Si el pH de un efluente no puede modificarse (por ejemplo cuando deben decontaminarse grandes volúmenes de líquido o cuando esta modificación ocasiona un problema ambiental), la captura de un contaminante puede mejorarse modificando la composición química de la superficie del adsorbente mediante tratamientos adecuados (Rios *et al.*, 2003). En otros casos es posible modificar el pH de la solución para mejorar la adsorción. Desde hace algunos años se ha dedicado considerable atención al desarrollo de adsorbentes cuya química superficial ha sido modificada para mejorar su capacidad de adsorción de mercurio en solución acuosa. El azufre ha sido reportado como un elemento que favorece la adsorción de mercurio (Vitolo y Pini, 1999; Anoop y Anirudhan, 2002; Hsi *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2011), por lo que, los tratamientos que favorezcan la introducción de azufre en la superficie del adsorbente deberían mejorar la capacidad del sólido. La mayoría de estos trabajos han sido llevados a cabo en forma discontinua (Ranganathan, 2003; Bandarua *et al.*, 2013; Fabbicino *et al.*, 2013). Sin embargo, para poder asegurar la potencial utilidad de un adsorbente para captar un contaminante es necesario examinarlo en operación continua (Ruey-Shin *et al.*, 2003; El Qada *et al.*, 2006; Goyal *et al.* 2009).

Esta contribución presenta un estudio comparativo de adsorción en columna rellena de tres carbones activados obtenidos a partir de residuos de la industria vitivinícola (escobajo, lex y orujo de uva), como adsorbentes de mercurio en fase líquida.

Los adsorbentes fueron obtenidos por activación física con vapor de agua de las materias primas carbonizadas. Una muestra de cada adsorbente fue tratada con disulfuro de

MATERIALES Y MÉTODOS

▪ Preparación de adsorbentes

Los adsorbentes se obtuvieron a partir de orujo de uva (OU), escobajo de uva (EU) y lex de uva (LU). Estos materiales se carbonizaron en una retorta de acero inoxidable de 5L de capacidad, calentada eléctricamente, en ausencia de aire, desde temperatura ambiente hasta 773K, manteniendo esta temperatura por 2 horas.

Cada material carbonizado se dispuso, en la forma de un lecho fijo, en un reactor de acero inoxidable de 30mm de diámetro interno, calentado eléctricamente y activado con vapor de agua, siguiendo el protocolo detallado en trabajos previos (Deiana *et al.*, 1998, 2004). Básicamente, el reactor se calentó desde temperatura ambiente hasta la temperatura de activación (1153K) bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se reemplaza la corriente de nitrógeno por un flujo de vapor de agua (1,7g de vapor por gramo de material carbonizado y por hora). Se adoptó un tiempo de activación de 105min. Cuando finaliza el proceso de activación, el sistema se enfría desde 1153K hasta temperatura ambiente bajo corriente de nitrógeno.

Se usa una fracción de cada material de carbón activado a partir de orujo (CAO), carbón activado a partir de escobajo (CAE) y carbón activado a partir de lex (CAL) para llevar a cabo el tratamiento superficial del adsorbente con el objeto de incorporar azufre como heteroátomo sobre la superficie del carbón. El tratamiento de azufración se realizó con disulfuro de carbono. Se puso en contacto 50g de cada sólido activado con 250mL de

carbono para introducir azufre como heteroátomo en la superficie del adsorbente.

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción de mercurio en columnas rellenas para todos los adsorbentes y las curvas de ruptura fueron utilizadas para comparar sus rendimientos.

Se analizaron los parámetros estructurales y texturales de los adsorbentes y las condiciones de operación (pH y temperatura) y se discutió su influencia en la captación de mercurio. disulfuro de carbono, a temperatura ambiente y el conjunto se mantuvo en agitación por 24 horas. Los sólidos azufrados se filtraron y secaron en estufa a 383K por 3 horas. Luego se los trituró y tamizó a un tamaño de partícula -40+60 mallas y se identificaron como CAO-CS₂, CAE-CS₂ y CAL-CS₂.

▪ Caracterización de los adsorbentes

Propiedades texturales

La superficie específica y distribución de tamaño de poros de los sólidos CAO, CAE, CAL, CAO-CS₂, CAE-CS₂ y CAL-CS₂, se determinaron a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77K, en un sorptómetro Quantachrome Nova 2200. Los resultados de la adsorción se modelaron por BET para determinar la superficie específica, por DR para evaluar el volumen de microporos y BJH para la distribución de tamaño de poros.

Química superficial

Grupos ácidos y básicos

Los grupos ácidos se determinaron poniendo en contacto 0.2g del sólido con 20mL de solución 0.1M de NaOH. El exceso de NaOH se determinó por titulación con solución de HCl 0.1M.

Los grupos básicos se determinaron contactando 0.2g de sólido con 20mL de HCl 0.1M y se tituló el exceso de HCl mediante titulación con solución 0.1M de NaOH

2.2.2.2. Punto de carga cero

El pH del punto de carga cero, ésto es, el pH por encima del cuál la superficie de las partículas de carbón está cargada

negativamente, se midió por el llamado método de titulación másica (Noh y Schwartz, 1989).

Estudios de adsorción en columna

La Figura 1 es un esquema del arreglo experimental para el estudio de adsorción en columna. Cada adsorbente se colocó en la forma de una columna rellena de 9mm de

diámetro interno. Las columnas se cargaron con 2.5g de adsorbente seco con un tamaño de partículas (malla -40+60) para dar una de altura de columna de 120mm. Se usaron tapones de lana de alúmina de 10 mm de espesor en la parte superior e inferior de la columna rellena para asegurar la integridad de la misma.

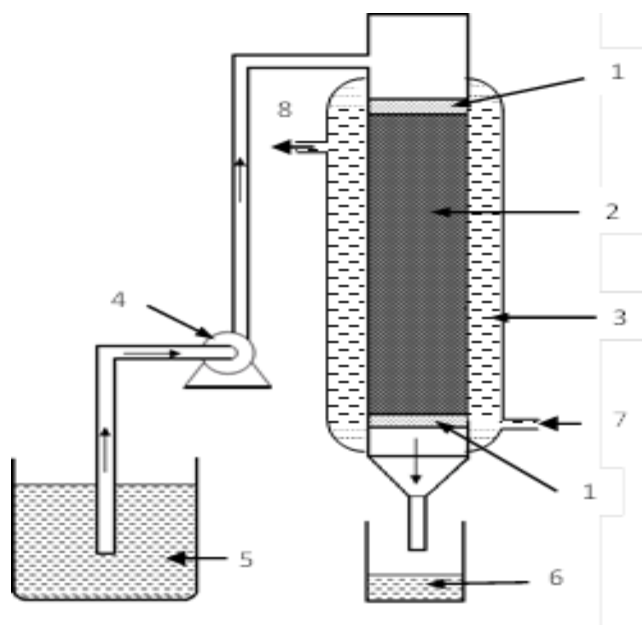


Figura 1. Arreglo experimental para los ensayos de adsorción en columna. 1 Capa de lana de alúmina. 2 Lecho de adsorbente. 3 Camisa de intercambio de calor. 4 Bomba peristáltica. 5 Tanque de solución de alimentación. 6 Tanque de solución efluente. 7 Entrada de corriente de estabilización de temperatura. 8 Salida de corriente de estabilización de temperatura.

Las columnas fueron operadas en flujo descendente a una carga hidráulica de $1,81\text{L}/(\text{m}^2\text{h})$. La alimentación se preparó en un tanque de 10L de capacidad a una concentración inicial de HgCl_2 de $40\text{mg}/\text{L}$ (C_0) y fue bombeada a la columna en forma constante. Se extrajeron muestras del efluente a diferentes intervalos de tiempo. Para estudiar la influencia del pH, los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a $\text{pH}=3$; $\text{pH}=5,8$ y $\text{pH}=12$. Se realizaron ensayos de adsorción a temperaturas de 293K y 313K , para estudiar la influencia de esta variable. La temperatura de cada ensayo se mantuvo al valor deseado por medio de la circulación de agua por la camisa de intercambio de la columna. La concentración de mercurio que permanece en solución se determinó por espectrofotometría

UV-VIS en un equipo Hach, modelo DR 2010. La muestra líquida que contiene el mercurio no adsorbido se complejó con yoduro de potasio y rodamina (Muralidhara, 1998; Kadirvelu *et al.*, 2004). La concentración de mercurio en solución se determinó midiendo la absorbancia a 575nm .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

▪ Caracterización textural de los adsorbentes

Los principales parámetros texturales de los sólidos porosos, obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K , se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros texturales de los adsorbentes.

Adsorbente	CAO	CAO- CS ₂	CAE	CAE-CS ₂	CAL	CAL- S ₂ C
Sup. específica (m ² /g)	654	673	816	813	867	1019
Vol. total poro (cm ³ /g)	0,51	0,52	0,55	0,61	0,50	0,63
Vol. microporo (cm ³ /g)	0,35	0,36	0,42	0,51	0,44	0,53
Vol. mesoporo(cm ³ /g)	0,16	0,16	0,13	0,10	0,06	0,10
Vol. microp. /Vol. total	0,68	0,69	0,76	0,83	0,88	0,84
Vol.mesop. / Vol. total	0,32	0,31	0,24	0,17	0,12	0,16
Vol. microp. / Vol. mesop	2,12	2,22	3,16	4,89	7,33	5,30

La superficie específica de CAO y CAE no se modificó luego del proceso de azufración mientras que se produjo un incremento del 17,5% para el adsorbente CAL. El volumen total de poros permaneció sin cambios para la muestra CAO y se observa un incremento del alrededor del 20% para los sólidos CAE y CAL. La relación [volumen de microporos/volumen de mesoporos] fue aproximadamente un 50% más alta en el adsorbente CAE-CS₂

comparado con CAE, mientras que para la muestra CAL disminuyó en un 40%; no se observó cambio para el sólido CAO.

Química superficial

Los resultados de la titulación ácido-base, así como la determinación del pH_{PZ0} se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Grupos ácidos y básicos superficiales y pH_{PZ0}.

Adsorbente	Grupos ácidos meq/g x 10 ⁻³	Grupos básicos meq/g x 10 ⁻³	pH _{PZC}
CAO	0,21	2,53	12,0
CAO-S ₂ C	0,40	1,62	7,7
CAE	0,84	2,07	11,2
CAE-CS ₂	0,92	0,81	9,3
CAL	0,15	2,59	12,3
CAL-S ₂ C	0,92	1,64	8,8

El tratamiento con disulfuro de carbono produjo una disminución en el pH_{PZ0} del sólido poroso azufrado respecto al correspondiente adsorbente sin tratar. Se observó un incremento de los grupos ácidos superficiales y una disminución en los grupos básicos superficiales para todos los adsorbentes azufrados respecto al correspondiente sólido sin tratar.

Ensayos de adsorción en columna

La capacidad de adsorción de mercurio se evaluó a partir de las correspondientes curvas de ruptura. Los resultados de los ensayos para cada adsorbente sin tratamiento superficial y azufrado, a pH=5.8 se muestran en Figura 2, Figura 3 y Figura 4.

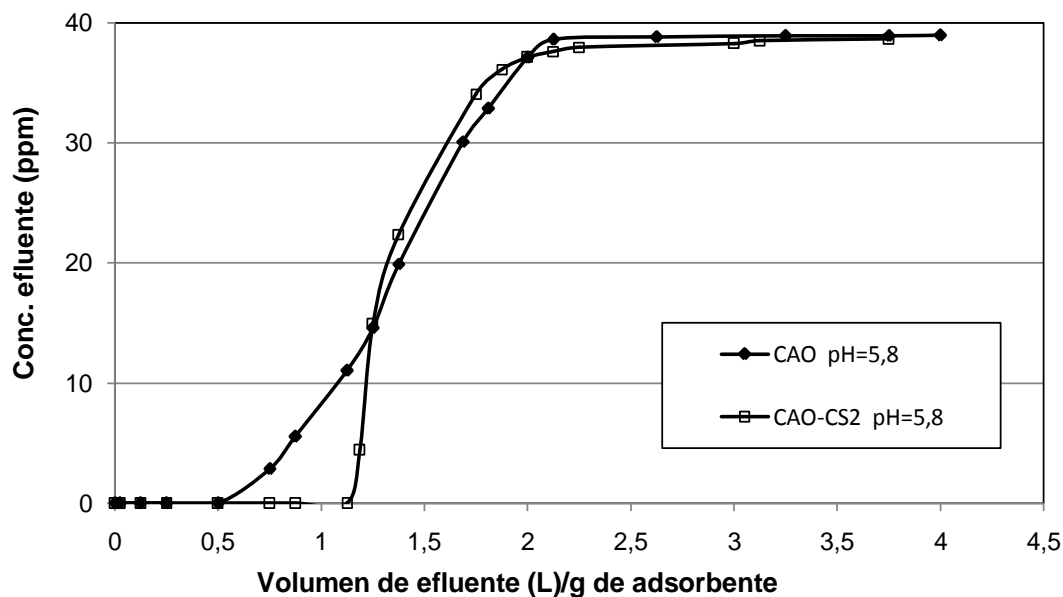


Figura 2. Curvas de ruptura para los adsorbentes CAO y CAO-CS₂ a pH= 5,8

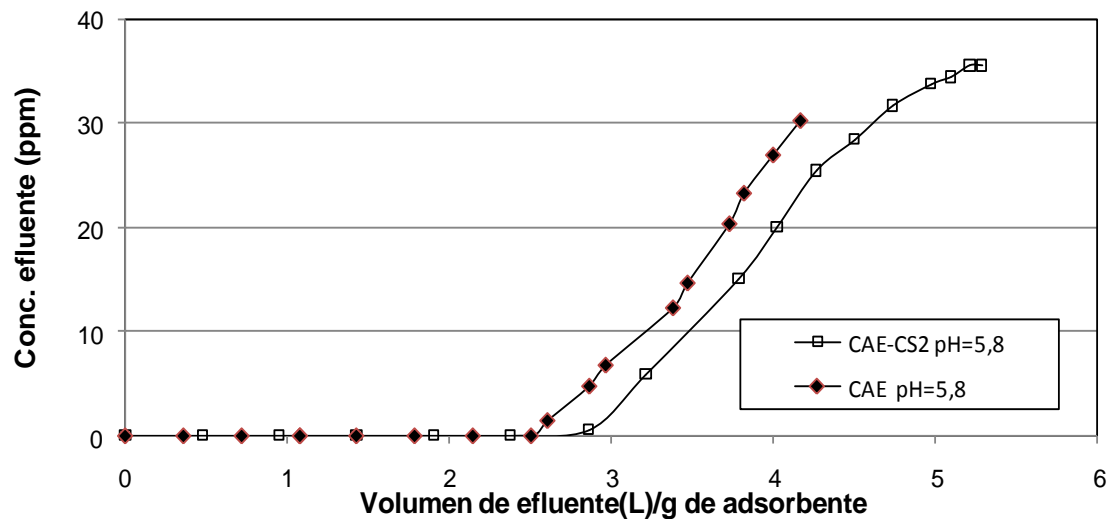


Figura 3. Curvas de ruptura para los adsorbentes CAE y CAE-CS₂ a pH= 5,8

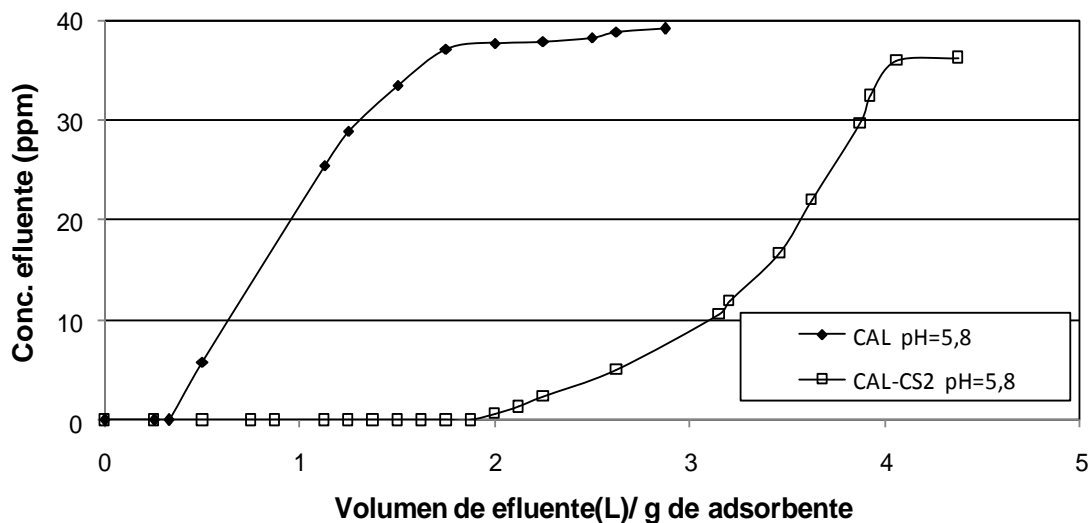


Figura 4. Curvas de ruptura para los adsorbentes CAL y CAL-CS₂ a pH= 5,8

El tratamiento de azufración produjo una importante mejora en la capacidad de adsorción de mercurio para el adsorbente CAL-CS₂ (5 veces mayor que el sólido poroso CAL) y para CAO-CS₂ (dos veces más alta que el adsorbente CAO), mientras que el tratamiento superficial sólo produjo un ligero incremento en la captura del metal para el adsorbente CAE-CS₂ (alrededor de 10% más que el sólido CAE).

Estos comportamientos no pueden ser explicados a partir de la variación de las propiedades texturales (superficie específica o volumen de poro) de los sólidos porosos. Debido al corto tiempo de contacto entre el adsorbente y el soluto en los ensayos dinámicos de adsorción (aproximadamente 3 minutos), la captura ocurrirá principalmente en aquellos sitios de adsorción en los que los parámetros fisicoquímicos del sistema solvente-soluto-adsorbente son adecuados. Los rendimientos de la adsorción están estrechamente relacionados con la naturaleza de los grupos químicos superficiales del adsorbente, con la naturaleza de las especies en las que el mercurio se encuentra en solución y las condiciones de operación, tales como velocidad de flujo, tamaño del lecho, temperatura y pH (Clark y Lykins Jr., 1991).

Así, el mejor rendimiento de los adsorbentes CA-CS₂ con respecto a los CA, puede ser explicado por la más alta afinidad del mercurio por los grupos superficiales ácidos que por los grupos básicos. De hecho, la mayor capacidad de adsorción observada está estrechamente relacionada con el incremento de los grupos ácidos de los adsorbentes azufrados con respecto al correspondiente sólido poroso no tratado (ligeramente superior para CAE-CS₂, dos veces para CAO-CS₂ y seis veces para CAL-CS₂).

Influencia del pH

La capacidad de adsorción de mercurio por los sólidos depende fuertemente del pH de la solución. La adsorción en fase líquida es un fenómeno complejo. Las moléculas del soluto y del solvente compiten por los sitios de adsorción. La captación del soluto o el solvente por la superficie sólida es el resultado de fuerzas entre las especies químicas en solución y los grupos químicos superficiales del sólido. Estas fuerzas han sido estudiadas teóricamente desde hace tiempo, pero hasta ahora no es posible predecir el curso de una adsorción a partir del conocimiento de parámetros del líquido y de las moléculas del sólido, determinados independientemente.

Uno de los aspectos que influyen a la adsorción de un soluto es la carga de la especie química en que el contaminante se encuentra en solución (que depende del pH y pCl de la solución), comparado con la carga neta de la superficie del adsorbente (que

depende del pH de la solución). Se esperan velocidades de adsorción más altas cuando aquellas cargas son opuestas. Los resultados de los ensayos de adsorción a pH=3; pH= 5,8 y pH=12 para CAE-CS₂ se muestran en la Figura 5

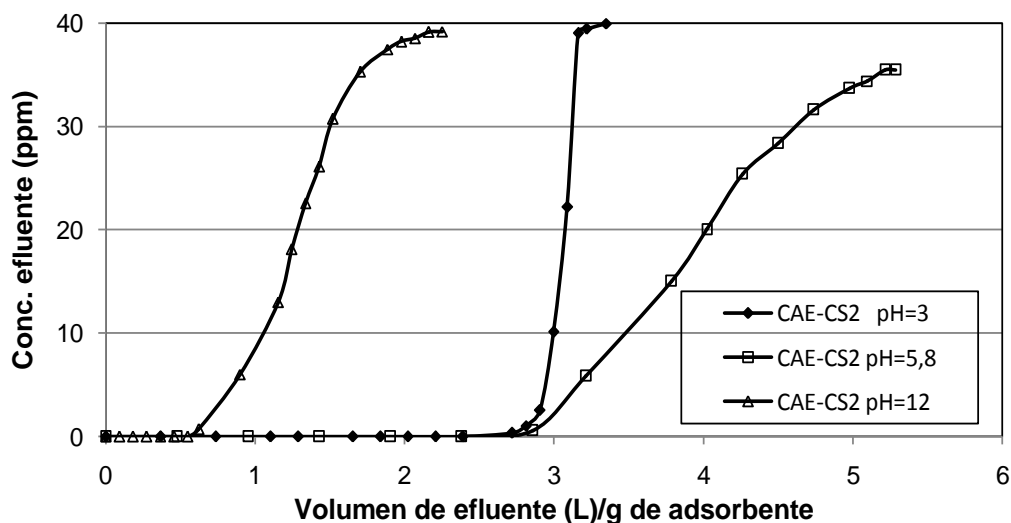


Figura 5. Curvas de ruptura para el adsorbente CAE-CS₂ a diferente pH

Como se puntualizó en la sección 3.2, el tratamiento de azufración causó una disminución en el valor del pH_{PZ0} de los adsorbentes. Por otra parte cuando la concentración de Hg^{++} está en el rango de 50 a 100ppm, las especies predominantes de mercurio en solución (establecidas con el software SPECIA) fueron $HgCl_4^-$ y $HgCl_3^-$ entre $pH=1$ y $pH=10$. A $pH=11$ las especies más importantes son $HgCl_4^-$ y $Hg(OH)_2$, y a $pH=13$ sólo $Hg(OH)_2$ está presente en solución.

De acuerdo con esto, la mayor capacidad de captura del mercurio a pH bajo puede explicarse por la atracción entre la carga de la superficie sólida y aquella de las principales especies de mercurio en solución.

Como ejemplo, para el sólido CAE ($pH_{PZ0}=11,2$) a $pH=12$, la carga neta de la superficie es cercana a cero y el $Hg(OH)_2$, que es la especie predominante en solución, no tiene carga eléctrica. En este caso no hay un

efecto electrostático que pueda mejorar la adsorción.

Cuando el ensayo de adsorción se lleva a cabo a $pH=5,8$, la superficie del adsorbente tiene una carga neta positiva y las especies predominantes de mercurio en solución están cargadas negativamente, por lo que hay un efecto de atracción que potencia la captura de mercurio.

La más alta adsorción observada a $pH=3$, en comparación con las que corresponden a $pH=5,8$ y $pH=12$ puede explicarse por los mismos argumentos

Influencia de la temperatura

La temperatura de los ensayos de adsorción no influye significativamente en la capacidad de adsorción del adsorbente estudiado, al menos en el rango 295K-313K.

Esto es porque, aunque el proceso de adsorción es de naturaleza exotérmica, la condensación de un soluto sobre la superficie sólida ocurre por el desplazamiento de una molécula de solvente previamente adsorbida (proceso endotérmico). Si el calor de adsorción de la molécula de soluto es similar al de desorción de la molécula de solvente, el

proceso global no estará influenciado por la temperatura.

Como ejemplo, se incluye la Figura 6, correspondiente al adsorbente CAO-CS₂. Un comportamiento similar se observa para los otros adsorbentes ensayados.

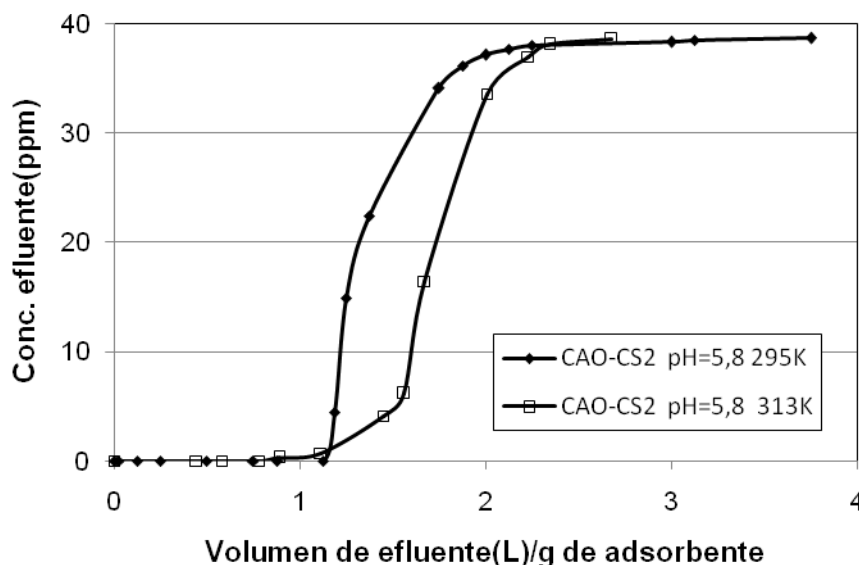


Figura 6. Curvas de ruptura para el adsorbente CAO-CS₂ a diferente temperatura

CONCLUSIONES

1. Se han usado residuos de la industria vitivinícola como materiales de partida para obtener carbones activados. Los sólidos porosos obtenidos tienen propiedades texturales (superficie específica y distribución de tamaño de poros) similares a las de los productos comerciales.
2. Los carbones activados a partir de escobajo de uva, orujo de uva y lex de uva son adsorbentes adecuados para la captura de mercurio presente en solución acuosa. El tratamiento de azufración superficial con disulfuro de carbono produjo variaciones importantes en el punto de carga cero, en las propiedades texturales del sólido (superficie específica y distribución de tamaño de poros) y en el número de grupos funcionales superficiales ácido y básico.
3. Una consecuencia de ello es la mejora sustancial en la eficiencia de los adsorbentes CAL y CAO, debido a la modificación de su química superficial. Sin embargo, la capacidad de captación del mercurio por el sólido CAE, sólo aumentó ligeramente luego del proceso de azufración.
4. La mejora en la capacidad de adsorción depende no solo de las modificaciones superficiales, sino también de la especiación del soluto en la solución. Ambos factores dependen del pH de la solución.
5. A partir del análisis de los factores mencionados, se puede explicar la dependencia de la capacidad de adsorción del sólido con el pH de la solución. La temperatura no influye significativamente las propiedades de adsorción de los sólidos estudiados.

RECONOCIMIENTO

Los autores desean reconocer el soporte financiero provisto por la Universidad Nacional de San Juan.

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Degs Y. S.; Khraisheh M. A. M.; Allen S. J.; Ahmad M. N. 2009. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 165: 944- 949p.
- Alexandre-Franco, M.; Fernández-González, C.; Alfaro-Domínguez, M.; Gómez-Serrano, V. 2011. Adsorption of cadmium on carbonaceous adsorbents developed from used tire rubber, *Journal of Environmental Management*, 92(9): 2193-2200p.
- Amaya, A.; Medero, N.; Tancredi, N.; Silva, H. y Deiana, C. 2007. Activated carbon briquettes from bio-mass materials, *Bioresource Technology*, 98(8): 1635-1641p.
- Anoop, K. y Anirudhan, T. 2002. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials B*, 92, 161–183
- Antochshuk, V.; Olkhovik, O.; Jaroniec, M.; Park, I. y Ryoo, R. 2003. Benzoylthiourea-modified mesoporous silica for mercury (II) removal. *Langmuir*, 19, 3031.
- Babic, B.; Milonjic, S.; Polovina, M.; Cupic, S. y Kalu-djerovic, B. 2002. Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth. *Carbon*, 40: 1109–1115p.
- Baçaçoui, A.; Yaacoubi, A.; Dahbi, A.; Bennouna, C.; Phan-Tan- Luu, R.; Maldonado-Hodarc, F. J.; Rivera-Utrillac, J. y Moreno-Castilla, C. 2001. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes, *Carbon*, 39: 425–432p.
- Bandarua, N. M.; Retab, N.; Dalala, H.; Ellisa, A.V.; Shaptera, J. y Voelckerb, N. H. 2013. Enhanced adsorption of mercury ions on thiolderivatized single wall carbon nanotubes *Journal of Hazardous Materials* 261: 534– 541p.
- Blázquez, G.; Hernáinz, F.; Calero, M.; Martín-Lara, M.A. y Tenorio, G. 2009. The effect of pH on the biosorption of Cr(III) and Cr(VI) with olive stone, *Chemical Engineering Journal*, 148, 473–479.
- Carrott, P.; Ribeiro Carrott, M. y Nabais, J. 1998. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons, *Carbon*, 36(1-2): 1-7p.
- Clark R. M.; Lykins Jr. B. W. 1991. Granular activated carbon. Design, operation and cost. Second Printing. Lewis Publishers Incorporated. Chelsea, Michigan.
- Costa, L.; Araujo, M.; Sapag, K.; Sardella, M.; Silva, H.; Deiana, C. y Montero Lago, R. 2005. High surface area functionalized carbon briquettes: A novel adsorbent for metals from water, *Journal of the Brazilian carbon briquettes: A novel adsorbent for metals from water, Journal of the Brazilian Chemical*: 899-902p.
- Deiana, C.; Granados, D.; Petkovic, L.; Sardella, F. y Silva, H. 2004. Use of grape must as a binder to obtain activated carbon briquettes, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21(4):585-591p.
- Deiana, C.; Petkovic, L. Y Noriega, S. 1998. Carbón activado a partir de materias primas regionales, *Información Tecnológica*, 9(5): 89-93.
- Ekinci, E.; Budinova, T.; Yardim, F.; Petrov, N.; Razvigorova, M. y Minkova, V. 2002. Removal of mercury ion from aqueous solution by activated carbons obtained from biomass and coals, *Fuel Processing Technology*, 77–78, 437– 443.
- El Qada, E. N.; Allen, S. J. y Walker, G.M. 2006. Adsorption of basic dyes onto activated carbon using microcolumns, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45: 6044-6049 p.
- Fabbricino, M.; Naviglio, B.; Tortora, G. y d'Antonio, L. 2013. An environmental friendly cycle for Cr(III) removal and recovery from tannery wastewater, *Journal of Environmental Management*, 17: 1-6 p.
- Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C. y Garg, V. 2005. Removal of mercury (II) from aqueous solution by adsorption on carbon aerogel: Response surface methodological approach, *Carbon*, 43:195–213p.
- Goyal, M.; Bhagat, M. y Dhawan, R. 2009. Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns, *Journal of Hazardous Materials*, 17:1009–1015p.
- Gregg S., Sing K. 1982. Adsorption, surface area and porosity. Second edition. Academic Press, London.
- Gutiérrez-Segura E.; Solache-Ríos M.; Colín-Cruz A.; Fall C. 2012. Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge, *Journal of Environmental Management*, 97, 6-12.
- Hsi, H.; Rood, M.; Rostam-Abadi, M.; Chen, S. y Chang R. 2002. Adsorption properties of sulfur-impregnated adsorbents, *Journal of Environmental Management*, 128(11): 1080-1089p.

- Inbaraj, S. y Sulochana, N. 2006. Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of Termi-naliacatappa, *Journal of Hazardous Materials B*, 133, 283–290.
- Kadirvelu, K.; Kavipriya; M., Karthika, C.; Vennilamani, N. y Patabhi, S. 2004. Mercury(II) adsorption by activated carbon made from sago waste, *Carbon*, 42,745–752.
- Liu, J.; Cheney, M. A.; Wu, F. y Li, M. 2011. Effects of chemical functional groups on elemental mercury adsorption on carbonaceous surfaces, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1): 108–113p.
- Mullett, M.; Tardio, J.; Bhargava, S. y Dobbosc, C. 2007. Removal of mercury from an alumina refinery aqueous stream, *ournal of Hazardous Material*, 144, 274–282.
- Muralidhara, B. 1998. Indirect complexometric determination of mercury using potassium iodide as selective masking agent, *Turkish Journal of Chemistry*, 22, 215- 219.
- Namasivayam, C. y Sangeetha, D. 2006. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto $ZnCl_2$ activated coir pith carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 449–452.
- Noh J.; Schwartz J. 1989. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *Journal of Colloid and Interface Science*, 130: 157-164p.
- Ranganathan, K. 2003. Adsorption of Hg(II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons, *Carbon*, 41, 1087–1092.
- Rios, R.; Alves, D.; Dalmázio, I.; Bento, S.; Donnici, C. y Montero Lago, R. 2003. Tailoring activated carbon by surface chemical modification with O, S, and N containing molecules, *Materials Research*, 6(2):129-135p.
- Ruey-Shin, J.; Su-Hsia, L. y Tsung-Yuan, W. 2003. Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin, *Chemosphere*, 53: 1221–1228p.
- Velicu, M.; Fua, H.; Suri, R. P. S. y Woods, K. 2007. Use of adsorption process to remove organic mercury thimerosal from industrial process wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 148: 599–605p.
- Vitolo, S. y Pini, R. 1999. Deposition of sulfur from H_2S on porous adsorbents and effect on their mercury adsorption capacity, *Geothermics*, 28(3): 341-354p.
- Yardim, M.; Budinova, T.; Ekinci, E.; Petrov, N.; Razvigorova, M. y Minkova, V. 2003. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural, *Chemosphere*,52:835–841p.