



República de Cuba

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa

Dr. “Antonio Núñez Jiménez”

Facultad de Metalurgia y Electromecánica

Departamento de Metalurgia - Química

# **EXTRACCIÓN DE NÍQUEL (II) DEL LICOR ÁCIDO RESIDUAL (WL) CON CARBÓN ACTIVADO DE CONCHAS DE COCO QUÍMICAMENTE MODIFICADO**

Tesis presentada en opción al título de ingeniero metalúrgico

**Pombili Tunomukwathi Ashimbuli**

Moa 2015



República de Cuba

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa

Dr. “Antonio Núñez Jiménez”

Facultad de Metalurgia y Electromecánica

Departamento de Metalurgia - Química

## **EXTRACCIÓN DE NÍQUEL (II) DEL LICOR ÁCIDO RESIDUAL (WL) CON CARBÓN ACTIVADO DE CONCHAS DE COCO QUÍMICAMENTE MODIFICADO**

Tesis presentada en opción al título de ingeniero metalúrgico

**Autora: Pombili Tunomukwathi Ashimbuli**

\_\_\_\_\_

**Tutora: Ing. Mónica Hernández Rodríguez**

\_\_\_\_\_

Moa 2015

## **Agradecimientos**

*Primeramente quiero agradecer a Dios por proteger y guiarme durante el transcurso de mi carrera. Quiero también reconocer y agradecer a todas las personas que con amor, cariño y dedicación contribuyeron en mi formación personal y profesional. Sin ellos no hubiese posible terminar este camino, en especial quiero agradecer:*

- ❖ *A mis queridos Padres Elina y Pinehas Ashimbuli, por todo el amor, educación y apoyo en todo lo que hago.*
- ❖ *A mis hermanos por la unidad que tenemos que cada día me da más fuerza.*
- ❖ *A mi novio Iron Mtundeni por todo el amor y por estar allí siempre cuando más lo necesitaba.*
- ❖ *A mi tutora Ing. Mónica Hernández Rodríguez por su guía y dedicación para la culminación con éxito de este trabajo.*
- ❖ *A todos mis amigos y compañeros por la compañía.*
- ❖ *A todos mis profesores por el conocimiento que me dieron y por todas sus ayudas.*

## **Dedicatoria**

*A mis padres por hacerme la persona que soy y mis hermanos Tulonga, Tuyakula, Tumandje, Tulela y Tukale*

### **Pensamientos**

*“Debes ir con confianza en la dirección de tus sueños. Vive tu vida como la has imaginado”*

(Henri David Thoreau)

*“Dreams don’t have deadline, believe in yourself”*

(Pombili Tunomukwathi Ashimbuli)

## **RESUMEN**

En la investigación se estudia el efecto de la modificación química en las características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco, con soluciones de ácido nítrico de 0,1; 0,55 y 1 mol/L. Se evalúan las consecuencias del tratamiento en el mecanismo y grado de adsorción de los iones de níquel (II) en el licor residual de la tecnología ácida.

La caracterización de los materiales adsorbentes evidencia que el proceso de modificación incrementa los grupos superficiales ácidos, provocando una disminución del área superficial, el pH, el pH en el punto de carga cero, el contenido de cenizas y los compuestos solubles en agua y en ácido. La influencia de la modificación química se realizó mediante la aplicación de un diseño experimental tradicional para cada material adsorbente a pH de 1,25 y 2,14 unidades, obteniéndose que el acrecentamiento de los grupos ácidos en la superficie del carbón provoca un aumento de la capacidad de adsorción y porcentajes de remoción del níquel (II), producto a la creación de interacciones específicas con el material adsorbente. El mayor incremento en la capacidad de adsorción, se obtiene cuando se emplea el carbón activado con más contenido de grupos superficiales ácidos, siendo de 19,3 y 23,08 % a pH de 1,25 y 2,14 unidades respectivamente.

**Palabras claves:** procesos de adsorción, mecanismos de adsorción, química superficial, carbón activado de cascarón de coco, remoción de níquel (II).

## **ABSTRACT**

In this investigation is studied the effect of chemical modification in the physiochemical characteristics of activated carbon of coconut shell using nitric acid solutions of 0,1; 0,55 and 1 mol/L. The influence of this treatment in the mechanism and grade of nickel (II) adsorption in the waste liquor of acid leaching technology are also evaluated.

The characterization of adsorbent material, evidences that the process increase the superficial acids groups, also decrease the superficial area, the pH, the pH in the point of zero charge, ashes content, water and acid soluble content. The influence of chemical modification was carried out using a traditional experimental design for each adsorbent material at pH of 1,25 and 2,14 units, obtaining that the increase of acids groups in the surface of activated carbons causes an increase of adsorption capacity and removal percent of nickel (II), due to the creation of specific interactions with the material adsorbent, obtaining the biggest increment in the adsorption capacity when the activated carbon with bigger quantity of superficial acids groups is used, with an increase of 19,03 % at pH of 1,25 units and 23,08 % at pH of 2,14 units.

**Key words:** adsorption process, adsorption mechanism, superficial chemistry, activated carbon of coconut shell, removal of nickel (II).

## ÍNDICE

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCCIÓN.....                                                        | 1  |
| 1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL.....                                          | 5  |
| 1.1 Antecedentes de la investigación .....                               | 5  |
| 1.2 Antecedentes de la presente investigación.....                       | 12 |
| 1.3 Características de los procesos de adsorción .....                   | 17 |
| 1.3 Química superficial de los carbones activados .....                  | 18 |
| CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 1 .....                                        | 20 |
| 2 MATERIALES Y MÉTODOS.....                                              | 21 |
| 2.1 Materiales, reactivos, utensilios y equipos empleados.....           | 21 |
| 2.1.1 Reactivos.....                                                     | 22 |
| 2.1.2 Equipos y utensilios.....                                          | 23 |
| 2.2 Parte experimental .....                                             | 24 |
| 2.2.1 Modificación química del carbón activado de conchas de coco.....   | 24 |
| 2.2.2 Caracterización fisicoquímica de los carbones.....                 | 25 |
| 2.2.2.1 Caracterización física .....                                     | 25 |
| 2.2.2.2 Caracterización química y fisicoquímica .....                    | 28 |
| 2.2.3 Pruebas experimentales utilizando licor ácido residual (WL).....   | 33 |
| 2.2.4 Técnicas espectrofotométricas de análisis.....                     | 35 |
| 2.2.4.1 Espectrofotometría de absorción UV- visible.....                 | 35 |
| 2.2.4.2 Espectrofotometría por plasma acoplado inductivamente (ICP)..... | 36 |

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2 .....                                                                               | 36 |
| 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....                                                                                  | 37 |
| 3.1 Resultados de la modificación química del carbón activado de conchas de coco .....                          | 37 |
| 3.1.1 Resultados de la caracterización física.....                                                              | 37 |
| 3.1.2 Resultados de la caracterización química y fisicoquímica.....                                             | 39 |
| 3.1.2.1 Resultados del contenido de humedad, compuestos volátiles, cenizas y carbono fijo.....                  | 39 |
| 3.1.2.2 Resultados de los contenidos de grupos ácidos superficiales .....                                       | 41 |
| 3.1.2.3 Resultados del contenido de solubles en agua y en ácido .....                                           | 42 |
| 3.1.2.4 Resultado del pH de los carbones activados .....                                                        | 43 |
| 3.1.2.5 Resultados del pH en el punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{ZCO}}$ ) de los carbones activados..... | 43 |
| 3.2 Características del licor residual utilizado en las pruebas de adsorción .....                              | 46 |
| 3.4 Resultados de las pruebas de adsorción.....                                                                 | 49 |
| CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3 .....                                                                               | 60 |
| CONCLUSIONES.....                                                                                               | 61 |
| RECOMENDACIONES .....                                                                                           | 62 |
| BIBLIOGRAFÍA .....                                                                                              | 63 |
| ANEXO                                                                                                           |    |

## INTRODUCCIÓN

El avance industrial y tecnológico ocasiona alteraciones al medioambiente con el vertimiento de los residuales sólidos, líquidos y gaseosos durante el desarrollo de los procesos industriales y que a su vez contienen elementos valiosos, por lo que numerosos científicos han centrado sus investigaciones en el desarrollo de tecnologías que permitan el tratamiento eficaz y eficiente de los mismos, con el objetivo de reducir el impacto ambiental y de recuperar estos elementos (Atehortúa *et. al.* 2006; Guerrero 2006; Daifullah *et.al.* 2007; Kandah & Meunier 2007; Contreras 2008).

Uno de los procesos industriales que más inciden en el medioambiente son los procesos metalúrgicos, los cuales generan volúmenes de residuales y reactivos altamente perjudiciales que se manejan en el proceso, además los recursos minerales, de carácter no renovable, en la mayoría de los casos se encuentran distribuidos de forma desigual en las menas y por lo general los compuestos metálicos de interés se localizan como especies minerales aisladas o agrupadas en rocas y a veces como materiales disgregados por efectos de las acciones erosivas en las minas, lo cual encarece la eficiencia de las tecnologías diseñadas para su procesamiento (Lara & González 1975).

En Cuba las principales industrias metalúrgicas se encuentran en Moa, el municipio de la provincia de Holguín ubicado en la parte noreste de Cuba. Posee las mayores reservas niquelíferas del país, lo que implica una importante actividad minero-metalúrgica en este territorio. En estas industrias se cuenta con la tecnología ácida a presión en la empresa “Comandante Pedro Soto Alba”, Moa - Nickel S. A. y la tecnología carbonato amoniacal o proceso Caron en la entidad “Comandante Ernesto Che Guevara”.

La empresa “Comandante Pedro Soto Alba”, genera desechos gaseosos, sólidos y líquidos, entre los que se encuentra el licor ácido (WL), considerado como uno de los efluentes

líquidos de mayor impacto ambiental. El licor residual sin tratamiento, sale de la industria con una temperatura alrededor de 90 °C, se vierte al río Cabañas, destruyendo durante años la flora y fauna de la región (Blanco *et. al.* 2002).

Debido a la presencia de los iones metálicos pesados contenido en el licor residual ácido (principalmente especies de hierro, aluminio, manganeso, magnesio, níquel, cobalto, zinc y cobre) y bajo pH (alrededor de 1,2 unidades) es considerado como uno de los contaminantes que más afectan al medio ambiente. Por lo que muchas investigaciones se han realizado con el fin de minimizar el impacto ambiental negativo en la región y recuperar las especies metálicas.

En sus inicios muchas de estas investigaciones (Sifontes & Chaviano 1975; Sobol *et. al.* 1977, 1978, 1981) estuvieron dirigidas a la recirculación de licor residual para el lavado de las colas en la planta de Lavaderos, a pesar de sus resultados positivos, el deterioro de los mecanismos de los sedimentadores impidió su utilización. Otras variantes (García & Labadié 1985, 1987, 1989, 1990) se enfocaron en la neutralización del licor, fundamentalmente con cal o pulpa de coral, además de conseguir la precipitación de varios compuestos. En los últimos años otros autores (Barrabeit & Gutiérrez 1991; Fortuna & Cleger 1993; Landazury *et. al.* 1995; Suri & Sosa 2001; Sosa 2006) plantearon la recuperación de diferentes elementos a través de tratamientos fisicoquímicos, lográndose en el caso de Sosa 2006, la recuperación de las especies metálicas de cobre, zinc, níquel, cobalto y manganeso en forma de sulfuros y las de aluminio y magnesio en forma de sales dobles, sin embargo estos procedimientos en la mayoría de los casos son complejos, requiriéndose el ajuste del pH de la solución para garantizar una correcta precipitación, tratamientos previos para la disminución de la concentración de otras especies que pueden provocar la contaminación del producto y generan diversos residuales durante su aplicación.

Otros estudios (Nico 2009; Téllez 2010; Noa 2010; Magaña 2011) motivados por la versatilidad de los carbones activos en el tratamiento de aguas, adsorción de gases contaminantes, decoloración de desechos industriales y recuperación de especies químicas de efluentes residuales (Colectivo de autores 2005) se han realizado utilizando carbón activado de conchas de coco fabricado en el “Establecimiento Carbón Activado” UEB

PROVARI, Guantánamo; para evaluar su capacidad de remoción con los iones de níquel (II) y cobalto (II) presentes en soluciones acuosas. Los resultados evidencian elevados porcentajes de remoción, sin embargo Oquendo 2010, evalúa su desempeño en el tratamiento del licor residual (WL), observándose una disminución drástica de su capacidad de adsorción, debido a la complejidad de las características fisicoquímicas del licor y a la competencia de los otros iones presentes por los sitios activos de la superficie del carbón. Además, estas investigaciones no revelan el posible mecanismo de adsorción de estas especies, motivando a la búsqueda de alternativas para potenciar la capacidad de adsorción y selectividad del adsorbente.

Por lo que la modificación superficial de los carbones activados es una de las variantes que posibilita incrementar la selectividad y capacidad de remoción de los mismos con diferentes especies químicas (Colectivo de autores 2005). Varios investigadores (Shim 2001; Lu & Liu 2006; Ahmadpour *et. al.* 2009; Rodríguez 2011; Rodríguez *et. al.* 2014) han ensayado la transformación de la química de los carbones, estableciendo que la capacidad de remoción de los adsorbentes no está determinada solamente por sus características texturales, sino que los grupos químicos existentes en la superficie ejercen un papel distintivo, producto a la creación de interacciones específicas con el adsorbato.

Anteriormente expuesto se declara como **situación problemática:**

La necesidad de buscar una tecnología de tratamiento eficaz y eficiente del residual líquido WL para disminuir el impacto ambiental, en la cual los procesos de adsorción con carbón activado constituyen una tentativa, sin embargo las investigaciones precedentes (Nico 2009; Téllez 2011; Noa 2010, Oquendo 2010; Magaña 2011) en las que se emplea carbón activado de conchas de coco para la remoción de iones de níquel (II) a partir de soluciones modeladas y licor residual (WL), no revelan el mecanismo mediante el cual se produce la adsorción de estos iones, ni la influencia de la química superficial en el proceso, aspecto que ejerce un papel fundamental en la capacidad de remoción y selectividad del adsorbente por especies químicas específicas.

**Problema científico:**

No se ha determinado como influye la modificación química del carbón activado de conchas de coco, en la adsorción de las especies de níquel (II) presentes en el licor ácido residual de la tecnología ácida a presión, con vistas a establecer el posible mecanismo del proceso y aumentar la capacidad de remoción del material adsorbente.

**Objeto de estudio:**

Procesos de adsorción de los iones de níquel (II) con carbón activado de conchas de coco.

**Campo de acción:**

Química superficial de los carbones activados.

**Objetivo general:**

Establecer como influye la modificación química del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico, en el mecanismo y grado de adsorción de los iones de níquel (II) contenidos en el licor ácido residual.

**Objetivos específicos:**

1. Determinar como influye la modificación química del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico en sus características fisicoquímicas.
2. Evaluar el grado de adsorción de los iones de níquel (II) contenidos en el licor ácido residual con carbón activado de cascarón de coco original y modificado químicamente a pH de solución de 1,25 y 2,14 unidades.
3. Determinar el posible mecanismo de adsorción del níquel (II) contenido en el licor ácido residual con carbón activado de cascarón de coco original y modificado químicamente.

**Hipótesis:**

Si se determina como influye la modificación química del carbón activado de conchas de coco en el proceso de adsorción de los iones de níquel (II) se podrá establecer el posible mecanismo del fenómeno y seleccionar condiciones de operación que maximicen su porcentaje de extracción a partir del licor ácido residual de la tecnología ácida a presión.

## **1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL**

En el capítulo se presenta las principales investigaciones relacionado con el tratamiento de residuales industriales, soluciones modeladas y otros sistemas, principalmente por el método de adsorción con carbón activado. También se expone el estado actual de la influencia de la química superficial de los carbones activados y los aspectos teóricos que contribuyen a fundamentar la investigación.

### **1.1 Antecedentes de la investigación**

El carbón activado es un adsorbente que presenta un elevado y variado grado de porosidad, una considerable superficie interna y un cierto contenido de grupos químicos superficiales; estas características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, utilizadas en aplicaciones tanto en fase gaseosa como en fase líquida. El carbón activado es un adsorbente muy versátil, porque el tamaño y distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de purificación en fase gaseosa y líquida (Carlos *et. al.* 2010). Actualmente muchas de las investigaciones se enmarcan en potenciar sus propiedades adsorbentes con especies o sustancias químicas mediante la modificación superficial para su empleo en procesos tecnológicos específicos.

Boehm fue uno de los primeros en estudiar la química superficial de los carbones y establecer que la existencia de determinados grupos puede vincularse con la aplicación de estos materiales en diferentes procesos industriales, desarrolló un método volumétrico para su identificación conocido como “Titulación de Boehm”, en el cual diversos investigadores se basarían para la determinación de algunos grupos específicos existentes en la superficie de estos adsorbentes (Boehm *et. al.* 1964; Boehm 1966, 1994, 2002).

Shim *et. al.* 2001, investigan sobre la modificación de un carbón activado a base de fibras (ACFs) con ácido nítrico e hidróxido de sodio. La caracterización fisicoquímica demostró

que el área específica del ACFs decrece después de la oxidación con ácido nítrico de 1 mol/L, sin embargo la acidez total se incrementó tres veces en comparación con el ACFs sin modificar, aumentando también la capacidad de adsorción de los iones de cobre (II) y níquel (II). Cuando la muestra es tratada con hidróxido de sodio de 1 mol/L disminuyen los grupos carboxílicos mientras se incrementan los lactonas. La capacidad de adsorción del níquel (II) y el cobre (II) estuvo influenciada principalmente por los grupos lactonas cuando el pH de la solución es inferior al pH en el punto de carga cero ( $pH_{ZPC}$ ) y por los grupos ácidos totales cuando pH es mayor que el  $pH_{ZPC}$ .

Park & Kim 2005, en su estudio sobre el efecto de la oxidación electroquímica de carbones activados a base de fibras (ACFs) en el comportamiento de la capacidad de adsorción de metales pesados, revelaron que los tratamientos anódicos ácidos y básicos incrementan la capacidad de adsorción del ACFs con los iones de cromo (VI), cobre (II) y níquel (II), debido al incremento de grupos superficiales oxigenados en la superficie del carbón.

Otros investigadores (Zhao *et. al.* 2005) oxidaron un carbón activado comercial (AC) con diferentes agentes oxidantes: ácido nítrico, peróxido de hidrógeno y nitrato de hierro (III), estudiando el efecto de esta modificación en la remoción de iones cromo (VI) contenidos en aguas residuales. Los resultados evidenciaron el incremento en la capacidad de adsorción del AC luego de ser sometido a estos tratamientos, evaluándose también la influencia del tiempo de contacto y el pH de la solución en el proceso.

Lu & Liu 2006, emplearon nanotubos de carbón de simple revestimiento (SWCNTs) y múltiple revestimiento (MWCNTs) previamente oxidados (utilizando soluciones de hipoclorito de sodio), para evaluar la capacidad y característica de la adsorción con iones de níquel (II) presentes en soluciones acuosas. Luego del tratamiento, ambos carbones mostraron un crecimiento de grupos superficiales ácidos y carga neta negativa, resultando más hidrofílicos y elevando su capacidad de sorción con respecto al níquel (II). La cantidad de níquel (II) adsorbido se incrementó con la elevación de la velocidad de agitación, concentración inicial de la especie y el pH de la solución de 1 a 8 unidades; sin embargo decrece cuando aumenta la masa de adsorbato y la fuerza iónica de la solución. Los

mecanismos del proceso pudieron ser atribuidos a fuerzas electrostáticas e interacciones químicas entre el níquel (II) y los grupos funcionales presentes en la superficie.

Otros estudios sobre las características de adsorción de algunos cationes metálicos divalentes (cobre, cobalto, cadmio, zinc, manganeso y plomo) en nanotubos de carbón modificados químicamente con ácido nítrico, establecieron que la remoción de los iones es mayor con los adsorbentes modificados y cuando el pH de la solución es superior que el pH en el punto de carga cero, debido a las interacciones electrostáticas que favorecen el proceso. Durante la pruebas experimentales solamente se varió el pH (3 - 9 unidades) y la concentración de los iones en la solución, siendo el orden de afinidad a pH 9: cobre (II) > plomo (II) > cobalto (II) > zinc (II) > manganeso (II) (Stafiej & Pyrzynska 2007).

Hongjuan *et. al.* 2007; Kandah & Meunier 2007, también usaron nanotubos de carbón con múltiples revestimientos acidificados con ácido nítrico para la adsorción de especies iónicas. En el primero de los casos estudiaron la adsorción del plomo (II), obteniendo que los grupos oxigenados creados luego del tratamiento, desempeñan un rol importante en la adsorción por la formación de complejos químicos en diferentes sitios, en los cuales se adsorbe el 75,3 % del plomo (II). El plomo (II) adsorbido en forma de óxido de plomo (II), hidróxido de plomo (II) y carbonato de plomo (II) es solamente el 3,4 % de la capacidad de adsorción del plomo (II). En la segunda investigación se evaluó la capacidad de remoción del material adsorbente en soluciones acuosas de níquel (II), la cual se incrementó significativamente al emplear los adsorbentes modificados en relación a los nanotubos sin oxidar.

Liu *et. al.* 2007, obtuvieron un carbón activado con elevada capacidad de adsorción de cromo (VI) mediante la modificación superficial. El carbón activado base (AC<sub>0</sub>) fue primeramente oxidado en ácido nítrico a ebullición (AC<sub>1</sub>) y luego tratado con una mezcla de hidróxido de sodio y cloruro de sodio (AC<sub>2</sub>). Los resultados del equilibrio de adsorción revelaron que los carbones modificados presentan mayor capacidad de adsorción con los iones de cromo (VI) en el siguiente orden AC<sub>2</sub> > AC<sub>1</sub> > AC<sub>0</sub>. La causa principal del mejor desempeño en la adsorción de los iones de cromo (VI) por el AC<sub>2</sub> estuvo dada por el incremento de grupos oxigenados ácidos y una acidez de la superficie apropiada, pues el ácido nítrico produce

grupos ácidos positivos y seguidamente el tratamiento con hidróxido de sodio conduce al reemplazo de los iones hidronio presentes en los grupos ácidos por iones de sodio.

Huang *et. al.* 2008, indagaron sobre la influencia de la acidez superficial de un carbón activado de cáscara de coco en la adsorción de amoníaco, para lo cual se modificó químicamente con los siguientes reactivos: ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido acético. Los grupos superficiales ácidos fueron determinados mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR) y titulación de Boehm. Los resultados del proceso de adsorción dinámico mostraron que con los carbones modificados se incrementó la capacidad de adsorción de amoníaco en el siguiente orden: ácido nítrico > ácido sulfúrico > ácido acético  $\approx$  ácido fosfórico > ácido clorhídrico. Es notorio que la capacidad de adsorción en el punto de ruptura es linealmente proporcional a la cantidad de grupos superficiales ácidos presentes.

Tao & Xiaoqin 2008, evaluaron la capacidad de remoción de un carbón activado de cáscara de maní en relación a los iones plomo (II) contenidos en soluciones acuosas y el efecto de la modificación de los grupos superficiales del material con ácido nítrico de 5, 20 y 50 % en volumen. Los estudios del equilibrio de adsorción mostraron que con la modificación química se logra incrementar la hidrofiliidad del adsorbente y su capacidad de remoción, alcanzándose una capacidad máxima de adsorción en la monocapa de 35,46 mg/g para un 20 % en volumen de ácido nítrico. Sin embargo, se observa una disminución del área superficial conforme al incremento en la concentración del ácido nítrico que se atribuye a la erosión de las paredes de los poros, la cual tiene mayor efecto cuando la concentración del agente oxidante es mayor del 20 %, afectando en este caso la capacidad de remoción del adsorbente.

Kuo 2009, estudiaron la capacidad de remoción de cobre (II) e interacciones específicas que se producen durante la adsorción de estos iones en nanotubos de carbón modificados con ácido sulfúrico y mezclas de ácido sulfúrico con permanganato de potasio. Estos procesos originaron una reducción del pH en el punto isoelectrico e incremento de los grupos superficiales ácidos. La capacidad de adsorción de los iones se incrementó luego de las modificaciones químicas debido a las interacciones específicas con los grupos ácidos.

También fue determinada la variación de entalpía del proceso que sugiere que la adsorción de cobre (II) en nanotubos de carbón modificados con ácido sulfúrico se realiza mediante fisisorción y cuando se emplea la mezcla de ácido sulfúrico con permanganato de potasio ocurren procesos simultáneos de fisisorción y quimisorción.

Durante la investigación de la remoción de iones níquel (II) contenidos en aguas residuales de plantas electrónicas, se emplearon carbón activado modificado con radiación gamma a 10 y 20 kGy. La caracterización fisicoquímica evidenció que el tratamiento de los carbones prácticamente no afecta sus propiedades físicas (área superficial), pero si se incrementan los grupos superficiales ácidos (carboxílicos, lactonas y fenoles). Las pruebas experimentales expusieron que el incremento de la adsorción de los iones solo resulta significativo a valores de radiación gamma de 20 kGy, con la cual la capacidad de adsorción se incrementó desde un 44,1 hasta 55,7 mg/g. También fue estudiado el efecto del pH en un rango de 4 - 8 unidades, encontrándose que al incrementar esta variable por encima de 7,7 unidades disminuye la capacidad de adsorción, producto a la reducción de la concentración de especies iónicas e hidroxocomplejos por la formación de hidróxido poco soluble (Ewecharoen *et. al.* 2009).

Ahmadpour *et. al.* 2009, modificaron químicamente un carbón activado de cáscara de almendra para emplearlo en la remoción de iones de cobalto (II) presentes en soluciones acuosas. La eficiencia del proceso fue estudiada mediante la adsorción en batch, variando la dosis, el tamaño de partícula del adsorbente, la concentración inicial de cobalto (II) y el tiempo de contacto.

Al - Qodah & Shawabkah 2009, obtuvieron un carbón activado mediante la activación química con ácido sulfúrico. El carbón obtenido tuvo una elevada estructura porosa con áreas superficiales de 580 m<sup>2</sup>/g, también los análisis por espectroscopía de infrarrojo revelaron variedad de grupos funcionales con carácter ácido. La capacidad de adsorción fue evaluada utilizando soluciones de pesticidas, siendo la máxima capacidad de remoción de 110 mg/g a pH de 3 unidades. Se observó que con el incremento del pH de la solución disminuye la capacidad de adsorción del carbón.

Otros investigadores (Onyekwere *et. al.* 2009) obtuvieron seis tipos de carbones activados a partir de diferentes frutas tropicales, las cuales fueron carbonizadas y activadas físicamente empleando dióxido de carbono a 840 °C durante tres horas. En el estudio se compararon las propiedades químicas y físicas de los carbones obtenidos mediante la determinación del área superficial y los grupos funcionales ácidos y básicos. Los materiales podrían ser adsorbentes potenciales para la remoción de moléculas orgánicas e iones metálicos contenidos en aguas residuales, sin embargo no se realizan pruebas de adsorción que permitan evaluar su capacidad de remoción.

Ahmadzadeh & Mohammadi 2011, ensayaron la remoción de iones de metales pesados (cobre (II), zinc (II), plomo (II), cadmio (II) y cobalto (II)) presentes en soluciones acuosas utilizando láminas de nanotubos de carbón (CNT). El adsorbente fue tratado con ácido nítrico a temperatura ambiente para potenciar la remoción de los iones.

Castellar & García 2011, estudiaron la capacidad de adsorción de un carbón activado comercial para la remoción de iones de plomo (II) presentes en disoluciones acuosas. Se determinaron los grupos superficiales ácidos a partir del método de Boehm, mostrando el material elevados grupos fenólicos y lactónicos. Las pruebas experimentales se desarrollaron en batch, con agitación, manteniendo la temperatura y el pH constante durante 12 horas, para garantizar el establecimiento del equilibrio en el sistema. Los resultados expusieron que al incrementar la concentración inicial de plomo (II) el porcentaje de remoción disminuye, pero la capacidad adsorción se incrementa, en este caso no se determina la influencia del pH, variable que tiene repercusión en las características del equilibrio y capacidad de adsorción del sistema.

Rodríguez 2011; Rodríguez *et. al.* 2014, determinaron el efecto de la química superficial sobre la capacidad de adsorción de un carbón activado comercial fabricado a partir de la cáscara de coco (CAC), con las especies níquel (II) y cadmio (II) contenidas en soluciones acuosas. Para la modificación de los grupos superficiales se procedió al tratamiento con ácido nítrico de 6 mol/L y peróxido de hidrógeno de 10 mol/L (CACoxN y CACoxP), dos porciones de cada muestra fue tratada a 450 °C y a 750 °C bajo atmósfera de nitrógeno (CACoxN450, CACoxN750, CACoxP450 y CACoxP750) y otra se obtuvo al calentar el

carbón activado de partida a 900 °C (CAC900). El área superficial fue determinada mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) y las características químicas por titulación de Boehm, determinación del pH en el punto de carga cero, espectroscopía infrarroja y entalpías de inmersión. Estos análisis evidenciaron que producto a la oxidación del carbón con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno, se incrementan los grupos superficiales ácidos en su estructura (alcoholes, ácidos carboxílicos y carbonilos), siendo su contenido mayor cuando el tratamiento se produce con ácido nítrico, en cambio las muestras sometidas a tratamiento térmico muestran un aumento en la basicidad que se produce por la descomposición de grupos oxigenados a elevadas temperaturas. En todos los casos las muestras CACoxN y CACoxP mostraron mayor capacidad de adsorción con respecto a los iones de níquel (II) y cadmio (II), observándose una disminución del porcentaje de remoción cuando el carbón es sometido al tratamiento térmico.

Verla *et. al.* 2012, obtuvieron carbón activado a partir de la semilla de calabaza por diferentes métodos, activación física a elevadas temperaturas (300 - 700 °C) y química con los siguientes reactivos: ácido fosfórico, ácido sulfúrico, carbonato de sodio, hidróxido de sodio y cloruro de sodio. Se determinó el área superficial de cada una de las muestras a partir del índice de yodo, siendo los carbones químicamente activados los que presentaron mayores valores (240 - 268 mg/g), lo que indica un incremento de la micro y mesoporosidad del material. La capacidad de remoción fue evaluada a partir de la adsorción con fosfatos y los carbones químicamente activados lograron los porcentajes de adsorción más elevados, sin embargo no se evalúa la influencia del pH u otro factor en el proceso.

Fonseca *et. al.* 2014, emplearon tuza de maíz como precursor, para producir carbón activado utilizando dióxido de carbono como activador. Se determinó la capacidad de adsorción del material con los iones de níquel (II), estableciéndose que es dependiente del área superficial del carbón y del contenido de grupos superficiales ácidos.

Como se observa la capacidad de adsorción de los carbones activados no está determinada solamente por sus características texturales: área superficial y tamaño de los poros, sino que existe una estrecha vinculación de los grupos químicos existentes en la superficie con la remoción de diferentes especies, debido a las interacciones específicas originadas.

Para la remoción de iones, los tratamientos efectuados en la superficie de los adsorbentes son principalmente químicos, empleando diversos agentes entre los que resaltan el ácido nítrico, el ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno, que estimulan la formación de grupos oxigenados producto a la oxidación superficial e incrementan la hidrofiliidad del material, potenciando así la remoción de diferentes especies contenidas en disoluciones acuosas.

Es notorio destacar que estos tratamientos también originan modificaciones en el pH del punto de carga cero de los carbones, por lo que el pH de la solución a tratar es un factor determinante en la selectividad y capacidad de adsorción de los adsorbentes, debido a las interacciones electroestáticas originadas en la superficie del carbón y las especies contenidas en la solución.

## **1.2 Antecedentes de la presente investigación**

En el país se han desarrollado varias investigaciones para minimizar el impacto ambiental causado por el vertimiento al río Cabañas del licor ácido residual, en sus inicios estuvieron principalmente encaminadas a recircularlo en el proceso productivo. Así Sifontes 1974, 1983; Gafarov & López 1978, propusieron su utilización para el lavado de la pulpa lixiviada; desarrollando pruebas a escala de laboratorio y a escala industrial. Posteriormente Sobol *et. al.* 1977, 1978, 1981 plantearon la utilización del 60 % del licor residual, luego el 40 % y más tarde un 20 % con los mismos fines, siendo esta variante aplicada hasta 1990, sin embargo a pesar de neutralizar una parte del sulfuro de hidrógeno y recuperar parte del níquel disuelto, provocó serias afectaciones por corrosión en los mecanismos de los sedimentadores lo que impidió su utilización.

Otros estudios proponen la neutralización y recuperación de especies valiosas, debido a la carga contaminante del licor residual relacionada con el elevado contenido de metales pesados y bajo pH.

Lasser *et. al.* 1973, utilizaron cal para lograr la precipitación de las especies de hierro (II), cromo (III) y aluminio a valores de pH entre 3,5 y 4 unidades. Luego Sifontes & Chaviano 1975, emplearon carbonato de calcio, estableciendo que en este caso se logra la neutralización prácticamente completa del ácido sulfúrico libre e incremento del pH hasta un

valor de 4 unidades, sin embargo se mantienen los elevados contenidos de especies metálicas en el licor y generación de nuevos residuales.

García & Labadié 1885, 1986, 1987 utilizaron coral para disminuir la concentración de ácido presente en el licor residual y lograron la precipitación conjunta de compuestos de aluminio (III), cromo (VI) y zinc (II). Posteriormente en 1989 y 1990, emplearon óxido de calcio para la precipitación de compuestos de níquel (II), cobalto (II), manganeso (II) e hierro (III). Estos tratamientos necesitan posteriores etapas para la separación de los productos obtenidos e incrementan la extracción de cieno carbonatado de la bahía de Moa, aspecto negativo desde el punto de vista ecológico. También Pérez 1991, realizó un estudio cinético de la reacción de neutralización del licor, hasta alcanzar un pH de 4,5 unidades sin obtenerse en este caso recuperación de especies metálicas.

Otras investigaciones emplearon serpentina niquelífera con elevado contenido de óxido de magnesio activo formado en la calcinación del mineral. Quemauc & Chow 1976, estudiaron la factibilidad de la neutralización del licor residual a altas temperaturas con serpentina calcinada y Kay & Michel 1978, plantearon que luego del tratamiento, la serpentina puede ser utilizada en el proceso industrial junto a la pulpa limonítica, para recuperar el níquel y el cobalto presente. Leal & Martin 1988, utilizaron también este material para tratar el licor residual, alcanzando luego del procedimiento un pH de 5,5 unidades al reducir el contenido de ácido sulfúrico y sulfhídrico; sin embargo se incrementa el porcentaje de magnesio en el licor y resulta necesario la recuperación de las especies de níquel contenidas en la serpentina. Granda 1985, 1986; Granda *et. al.* 1988, también estudiaron esta variante, que si bien conseguía neutralizar el ácido libre en el residual, requiere elevadas operaciones unitarias, volúmenes de serpentina y un gran consumo energético para calcinar el material.

Chapman 1988, disminuyó el contenido de sólidos del licor residual mediante la utilización de procesos de centrifugación, determinando los parámetros de sedimentación y las pérdidas de producto final en el residual. En este caso la investigación solo se centra en la eliminación de los sólidos, sin vincularse a la recuperación de las especies metálicas y neutralización del licor, causas fundamentales de su alto impacto ambiental negativo en la región.

Otros estudios se centraron en la recuperación de las especies valiosas contenidas en el residual. Tal es el caso de Landazury 1973, 1995, que emplearon amoníaco como agente precipitante para la obtención de hidróxido de aluminio y sulfato de amonio, mientras que Barrabeit *et. al.* 1990, utilizaron amoníaco y caliza como reactivos neutralizantes y obtuvieron sulfato de calcio, hidróxido de aluminio y sulfato de amonio; luego Barrabeit & Gutiérrez 1991, recuperaron compuestos de cromo y aluminio en forma de hidróxidos o sales dobles y especies de manganeso e hierro como sulfuros.

Morrell 1990, propuso la descontaminación del licor residual mediante el aumento del pH de la solución a valores de 3,5; 4; 4,5 y 5,5 unidades con hidróxido de amonio, separando los sólidos formados por filtración y tratándolo con hidróxido de sodio para alcanzar valores de pH igual a 12 unidades, el filtrado obtenido fue tratado con ácido sulfúrico hasta que el pH de la solución fuese de 5,5 unidades y posteriormente se separó de la solución resultante el sulfato de aluminio. También planteó la obtención de sulfatos dobles de aluminio y potasio producto al tratamiento con hidróxido de potasio y sulfato de amonio o potasio. En este caso no se logra la neutralización final del residual.

Fortuna & Cleger 1993, recuperaron los elementos metálicos de mayor incidencia en la contaminación del licor residual (hierro y manganeso), producto a la neutralización con caliza fosfatada o coral. También lograron la recuperación de las especies de aluminio y cromo (III) conjuntamente con productos metálicos mediante el tratamiento con hidróxido de amonio y burbujeo con amoníaco gaseoso.

Barrabia *et. al.* 1997, estudiaron los procesos de precipitación de sulfuros empleando sulfuro de sodio como agente precipitante y lograron en una primera etapa la separación de los sulfuros de cobre y zinc para posteriormente precipitar los sulfuros de níquel y cobalto, sin embargo la recuperación de estas especies no alcanzaron el 70 %. Después García & Sosa 1998; Fiffe *et. al.* 1999, 2000, utilizaron como precipitantes el sulfuro de sodio, hidróxido de amonio e hidrogenosulfuro de amonio para lograr la precipitación selectiva de las especies metálicas, en este caso se recupera también el aluminio y el magnesio en forma de sales dobles y el manganeso como sulfuro. Luego Suri & Sosa 2001, plantearon que el tratamiento con hidróxido y sulfato de amonio posibilita la separación de las sales dobles de aluminio y

amonio, de cromo y amonio en diferentes etapas de tratamiento. Más tarde Miranda *et. al.* 2002; Mastrapa *et. al.* 2004, desarrollaron una serie de investigaciones dirigidas a comprobar las potencialidades del hidrogenosulfuro de sodio como agente precipitante de los sulfuros de cobre, zinc, níquel y cobalto, que permitieron establecer los rangos óptimos de pH y tiempos de precipitación de los diferentes compuestos.

Cueto 2005, propuso el tratamiento del licor residual con pulpa de desecho de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara, alcanzándose una disminución de la carga contaminante del 52,33 % dada por la neutralización de los ácidos sulfúrico, sulfhídrico y la precipitación de un 90 % de los contenidos de aluminio y cromo, luego del tratamiento se observa un incremento de las especies de níquel, cobalto e hierro y el licor mantiene sus características ácidas, pues el pH final alcanzado es de 3,9 unidades.

Sosa 2006, utilizó un tratamiento químico de precipitación selectiva a diferentes valores de pH, con hidrogenosulfuro de sodio e hidrogenosulfuro de amonio para separar las especies metálicas de cobre, zinc, níquel, cobalto y manganeso en forma de sulfuros y cristalizar sales dobles de aluminio y magnesio de composición similar a reactivos químicos para análisis. Se obtuvieron las ecuaciones termodinámicas, estadísticas y cinéticas que caracterizan el proceso, logrando disminuir significativamente los contenidos metálicos en el licor residual y su neutralización al alcanzar un pH final de 7,4 unidades.

Los estudios realizados para la recuperación de las diferentes especies metálicas han tenido como principal limitante para su implementación, el empleo de numerosas etapas de tratamiento, uso de varios reactivos químicos de los cuales muchos no son producidos en el país y el desarrollo de nuevos contaminantes durante el proceso.

Guerrero *et. al.* 2006, en un estudio preliminar planteó que la neutralización del licor residual con colas de la tecnología carbonato amoniacal y posterior tratamiento del líquido mediante el proceso de separación con membranas, posibilita la recuperación del agua para el proceso industrial y las especies de níquel y cobalto que pudieran retornar a la etapa de precipitación de sulfuros, sin embargo no se han realizado pruebas a escala industrial que aseveren lo planteado y se obtienen en el rechazo otros elementos contaminantes, que sería conveniente

evaluar si su concentración puede ser asimilada por la planta de precipitación de sulfuros sin dañar el producto final o si es necesario su previa separación.

También se ha planteado la deposición del residual en aguas profundas del mar (Rodríguez 2000; Chalkley 2000) procedimiento conocido como emisario submarino y actualmente en proyecto de ejecución, que provocaría una elevada carga contaminante en aguas internacionales, siendo necesario lograr previamente la disminución de la concentración de las especies metálicas para minimizar la contaminación en el ecosistema marino.

Otras investigaciones para la remoción de níquel (II) y cobalto (II) se han desarrollado a nivel nacional utilizando carbón activado de conchas de coco producido en el “Establecimiento Carbón Activado” UEB PROVARI, Guantánamo.

Nicó 2009; Téllez 2010, evaluaron la adsorción de níquel (II) y cobalto (II) a partir de soluciones modeladas de sulfatos de estos elementos con carbón activado de conchas de coco. Las pruebas de equilibrio de adsorción se desarrollaron variando el pH de las soluciones (1,2; 3 y 5 unidades) y los datos del equilibrio fueron ajustados a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Oquendo 2010, estudió la recuperación de estas especies contenidas en licor residual de la tecnología ácida a presión, evaluando la influencia de la masa de carbón (1, 2, 3, 5 y 10 g) y el tiempo de contacto sobre la capacidad y grado de adsorción con respecto a las especies de níquel (II) y cobalto (II). La máxima capacidad de adsorción fue de 1,25 mg/g y 0,075 mg/g para las especies de níquel y cobalto. De los elementos medidos el más adsorbido fue el cobalto, alrededor de un 49 % seguido del níquel cuyo porcentaje de adsorción osciló entre un 24 y un 40 %, mientras que para el hierro fue de un 10,3 % y para el manganeso de 7,43 %. Cuando la masa de adsorbente se incrementa por encima de 2 g se observa una disminución en los porcentajes de recuperación de las especies de níquel (II) y cobalto (II), llegando a alcanzar valores mínimos de 26,31 y 4,08 % respectivamente.

Noa 2010, realizó un estudio preliminar de la adsorción de níquel (II) a partir de soluciones modeladas de sulfatos con carbón activado de conchas de coco. Las pruebas de equilibrio de adsorción fueron realizadas a temperatura ambiente, pH de 1,2 unidades e intensidad de

agitación de 500 rpm, variando la masa de carbón activado (0,5 – 1 g) y la concentración inicial de las soluciones de sulfato de níquel (II) (5 – 45 g/L). La adsorción de níquel (II) bajo las diferentes condiciones de masa de adsorbente se ajustó mejor al modelo de Freundlich, lo que sugiere una adsorción por la formación de múltiples capas.

Luego Magaña 2011, ensaya la adsorción de níquel (II) y cobalto (II) a partir de soluciones modeladas de estos elementos. Evaluó la influencia del pH, concentración de las especies metálicas y masa de adsorbente (0,5 y 1,5 g) en la capacidad y grado de adsorción del carbón activado mediante un diseño factorial  $2^3$  con tres puntos centrales, alcanzando los mejores resultados a niveles superiores de masa de carbón, pH, concentración inicial de cobalto (II) e inferiores de concentración inicial de níquel (II). Los porcentajes de adsorción fueron de 99,9 y 99,95 % para las especies de níquel y cobalto respectivamente.

Los trabajos realizados para la remoción de iones de níquel (II) a partir de soluciones modeladas empleando carbón activado de conchas de coco, han obtenido elevadas porcentajes de remoción de las especies, sin embargo su desempeño en soluciones reales ha sido poco estudiado. En los estudios realizados por Oquendo 2010, al evaluar su actuación en el tratamiento del licor residual de la tecnología ácida a presión (WL) las remociones de cobalto (II) y níquel (II) disminuyen drásticamente lo que motiva a la búsqueda de alternativas que potencien la capacidad de adsorción de estos elementos, siendo la modificación superficial del adsorbente una tentativa todavía sin explorar.

### **1.3 Características de los procesos de adsorción**

Según la literatura Matos & Hing 2010, el término de adsorción se emplea para describir la existencia de una elevada concentración de cualquier sustancia en la superficie de un líquido o sólido.

La adsorción es una operación de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido, donde quedan unidos mediante fuerzas de naturaleza física (débiles) o bien mediante verdaderos enlaces químicos. De este modo, se pueden separar componentes de soluciones líquidas o gaseosas. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente".

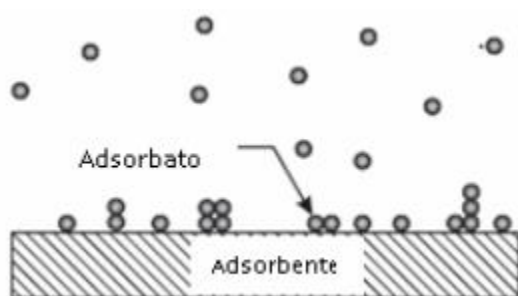


Figura 1.1 Adsorbente y adsorbato.

Esta concentración superficial suele ser bastante mayor que la concentración promedio en el sólido o en el líquido, debido al estado de desbalance de fuerzas moleculares o estado de insaturación. Como resultado las superficies sólidas y líquidas tienden a completar sus fuerzas atrayendo y reteniendo en sus superficies gases o sustancias disueltas con las cuales estén en contacto.

### 1.3 Química superficial de los carbones activados

Según la literatura Colectivo de autores 2005, la superficie de los carbones puede encontrarse combinada en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales que se representan esquemáticamente en la figura 1.2.

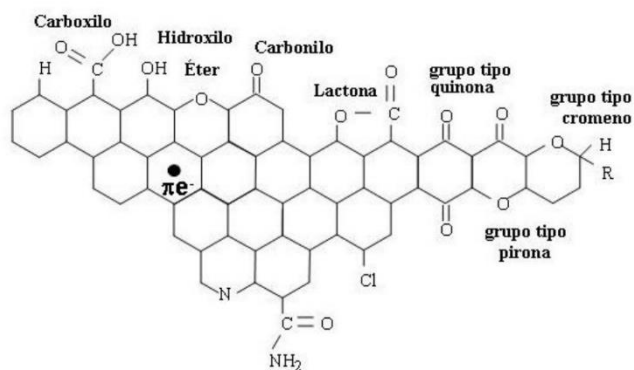


Figura 1.2 Representación esquemática de grupos superficiales (Colectivo de autores 2005).

Todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, que puede ser disminuido por la adición de ciertos grupos superficiales. Esto puede conseguirse por oxidación con

algún tipo de agente oxidante que crea grupos oxigenados, dando lugar a la adsorción de moléculas de agua, que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno, de esta forma se incrementa el carácter hidrófilo, que resulta beneficioso para la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa.

Otro aspecto importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, pues en su superficie coexisten grupos de carácter básicos y ácidos, los cuales determinan características del material tales como acidez y basicidad total, carga superficial y carácter hidrofóbico o hidrofílico del sólido.

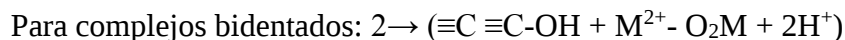
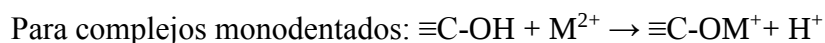
Los grupos de carácter básico aún están en discusión, algunos autores lo atribuyen a grupos pirona, cromeno y electrones  $\pi$  deslocalizados de las capas del grafeno. Los grupos ácidos están conformados principalmente por grupos carboxílicos, lactonas, fenólicos y carbonilos. Por otro lado, los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en medios ácidos. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón.

Si el pH de la solución es mayor que el pH de punto de carga cero del carbón ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ : pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas, de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), se tendrá un predominio de cargas negativas sobre la superficie del carbón; por el contrario, si el pH del medio es menor que el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  la superficie estará cargada positivamente. Las condiciones en que un carbón tenga carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo será para adsorber aniones.

Según Rodríguez 2011, generalmente dentro del proceso de adsorción de iones metálicos sobre la superficie del carbón activado se involucran diversos procesos como: adsorción física o química, precipitación en la superficie, formación de complejos e intercambio iónico. Algunas de las evidencias de estos mecanismos son:

- Al finalizar el proceso se observa una disminución del pH, este aumento en la concentración de iones hidronio indica un mecanismo de intercambio iónico que podría expresarse mediante la siguiente ecuación:  $\text{M}^{m+} + \text{C-OH} \rightarrow \text{C-OM}^{(m-1)+} + \text{H}^+$

- La formación de complejos puede ocurrir teniendo en cuenta el carácter anfotérico de la superficie de la superficie del carbón:



- En el caso de que el sistema presente una alta concentración del ion, los sitios activos sobre la superficie pueden saturarse y la superficie acomplejada puede ser reemplazada por la precipitación superficial, lo que involucra la formación de un nuevo sólido o la gelificación del hidróxido del metal sobre la superficie.
- También el proceso de adsorción puede ocurrir por la reacción de la superficie cargada negativamente y el catión, sin que implique el intercambio de iones o electrones.

## CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 1

Del análisis bibliográfico de la modificación química de los carbones activados se pudo concluir que:

- La capacidad de adsorción de los carbones activados no depende solamente de sus características texturales sino también de los grupos químicos existentes en su superficie.
- La creación de grupos superficiales oxigenados mediante la oxidación de la superficie del carbón incrementan el carácter hidrofílico del adsorbente, incrementado también su capacidad de adsorción de especies contenidas en soluciones acuosas.
- No se ha evaluado la influencia de la química superficial en la capacidad y mecanismo de adsorción de las especies de níquel (II) presentes en el licor residual (WL) con carbón activado de conchas de coco, producido en el “Establecimiento Carbón Activado” UEB PROVARI, Guantánamo.

## **2 MATERIALES Y MÉTODOS**

En el capítulo se presentan los principales materiales, métodos y técnicas analíticas empleadas durante la investigación, se describen también los procedimientos experimentales y metodologías para el análisis de los resultados.

### **2.1 Materiales, reactivos, utensilios y equipos empleados**

En el epígrafe se relacionan los materiales, reactivos, utensilios y equipos utilizados durante la investigación.

#### **Licor residual (WL)**

Las pruebas experimentales se realizaron utilizando licor residual proveniente de la planta de Precipitación de Sulfuros de la empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”.

Para garantizar una muestra representativa y homogénea el muestreo se realizó de forma puntual en un día de operaciones normal, escogiéndose 3 litros de muestra la cual fue homogenizada y analizada en el laboratorio central de la entidad para su caracterización. Los resultados analíticos arrojados fueron comparados con los contenidos de las especies de níquel, cobalto, hierro y manganeso obtenidos a partir de los datos históricos del año 2014, previamente caracterizados empleando el software Statgraphics Centurion.

#### **Carbón activado de conchas de coco**

Las características del adsorbente (carbón activado de conchas de coco) tomadas de la ficha técnica del material se relacionan en la tabla 2.1 que se presenta a continuación.

Tabla 2.1 Características del carbón activado de conchas de coco

| Análisis                               | Rango      | Norma                    |
|----------------------------------------|------------|--------------------------|
| Resistencia a la abrasión (%)          | 90 - 95    | NC. Método de ensayo CA. |
| Índice de yodo (mg/g)                  | 700 - 1000 | ASTM D 4607 - 86         |
| Ceniza total (%)                       | Máx. 10    | CEFIC                    |
| Contenido de solubles en agua (%)      | Máx. 7     | NC. Método de ensayo CA. |
| Humedad (%)                            | 2 – 5      | ASTM D 2867 – 91         |
| Carbono fijo (%)                       | 75 – 80    | CEFIC                    |
| Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,5 – 0,6  | ASTM D 2854 - 76         |
| pH                                     | Básico     | CEFIC                    |
| Decoloración de azul de metileno       | Positiva   | NC. Método de ensayo CA. |
| Declorinación en aguas                 | Positiva   | NC. Método de ensayo CA. |

### 2.1.1 Reactivos

A continuación se muestran los reactivos utilizados durante las pruebas experimentales:

- ❖ Ácido clorhídrico (5 % en peso).
- ❖ Solución de yodo (0,1 mol/L).
- ❖ Tiosulfato de sodio (0,1 mol/L).
- ❖ Solución de almidón.
- ❖ Metil - naranja (indicador).
- ❖ Solución de azul de metileno.
- ❖ Ácido acético al 0,25 % (v/v).
- ❖ Solución de hidrogenocarbonato de sodio (0,05 mol/L).
- ❖ Solución de carbonato de sodio (0,05 mol/L).

- ❖ Solución de hidróxido de sodio (0,05 mol/L).
- ❖ Ácido clorhídrico concentrado.
- ❖ Ácido clorhídrico (0,05 mol/L).
- ❖ Ácido clorhídrico (0,1 mol/L).
- ❖ Solución de cloruro de sodio (0,01 mol/L).
- ❖ Solución de hidróxido de sodio (0,1 mol/L).

### **2.1.2 Equipos y utensilios**

Los equipos y utensilios empleados durante la investigación fueron los siguientes:

- ❖ Balanza analítica Sartorius. BP 221S, d=0,1 mg.
- ❖ Ultratermostato con bomba recirculante Mta/Kutesz, tipo 1031.
- ❖ Manta de calefacción. 230 V. ~ 50/60 Hz. 220 W.
- ❖ Estufa de calefacción eléctrica. Modelo DHG - 9146A. 220V. Rango de temperatura: 0 - 400°C.
- ❖ Agitador magnético con calefacción MC - 8, Bunsen. 230V. 50 Hz.
- ❖ Plancha de calefacción eléctrica IKA C - MAGHP 10S1. 120V. 560 Hz. 1205W.
- ❖ Horno eléctrico. 230V. 50 Hz. 3600 W.
- ❖ pH-metro Nahita. Modelo No. 903.
- ❖ Molino planetario de bolas FRITSCH.
- ❖ Bomba de vacío. Telstar.
- ❖ Espectrofotómetro de absorción UV-visible. Modelo G10S. 50/60 Hz.
- ❖ Espectrofotómetro por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).
- ❖ Papel de filtro (azul). Filtración lenta. No. 390 Ø 12,5 cm.
- ❖ Cronómetro.
- ❖ Balón de 3 bocas de 500 ml.

- ❖ Condensador de bola para reflujo.
- ❖ Pinza sin mordaza.
- ❖ Nuez de doble sujeción.
- ❖ Soporte universal.
- ❖ Erlenmeyer para filtración.
- ❖ Equipamiento común de laboratorio.

## **2.2 Parte experimental**

La parte experimental de la investigación estuvo dividida en dos etapas fundamentales, primeramente la modificación de carbón activado de conchas de coco y su caracterización y por último se efectuaron las pruebas de adsorción empleado el licor ácido residual.

### **2.2.1 Modificación química del carbón activado de conchas de coco**

Entre la amplia variedad de reactivos químicos utilizados para potenciar la formación de grupos superficiales ácidos, fue escogido el ácido nítrico por su mejor desempeño en la creación de elementos oxigenados en comparación con los otros agentes oxidantes comúnmente empleados. Se decidió evaluar su actuación utilizando concentraciones diluidas, en el rango de 0,1 - 1 mol/L y para el punto medio de 0,55 mol/L, pues los procedimientos de oxidación provocan una disminución del área superficial del carbón pudiendo afectar su capacidad de adsorción.

Los tratamientos se desarrollaron durante 2 horas a 200 °C, temperatura que permitió que las fuerzas convectivas ayudaran a la agitación y mezclado entre el material adsorbente y la solución de ácido nítrico. Luego los carbones fueron lavados con abundante agua destilada para remover cualquier exceso de ácido existente en el mismo. La codificación de los adsorbentes obtenidos se relaciona en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Codificación de los carbones activados

| Carbón Activado                                                  | Codificación |
|------------------------------------------------------------------|--------------|
| Carbón activado granular de conchas de coco                      | CAG          |
| Carbón activado granular tratado con ácido nítrico de 0,1 mol/L  | CAG1         |
| Carbón activado granular tratado con ácido nítrico de 0,55 mol/L | CAG2         |
| Carbón activado granular tratado con ácido nítrico de 1          | CAG3         |

### 2.2.2 Caracterización fisicoquímica de los carbones

Para la caracterización de los carbones activados (original y modificados químicamente) se realizaron pruebas de carácter químicas, físicas y fisicoquímicas.

#### 2.2.2.1 Caracterización física

La caracterización física de los carbones estuvo encaminada a determinar su área superficial, a partir de los ensayos del índice de yodo y azul de metileno.

#### Determinación del índice de yodo

El índice de yodo es una simple y rápida prueba que proporciona una idea del área interna superficial del carbón activado. Para ello el carbón es pulverizado (granulometría menor de 0,1 mm) y secado a 150 °C a peso constante.

Procedimiento:

1. Pesar entre 0,7 - 2 g de carbón y transferirlo a un erlenmeyer de 250 ml. Tomar con una pipeta 10 ml de ácido clorhídrico (5 % en peso), transferir dentro del erlenmeyer, agitar hasta que el carbón esté completamente húmedo y a continuación llevar a ebullición durante 30 segundos. Luego enfriar a temperatura ambiente.
2. Añadir con una pipeta 100 ml de solución de yodo (0,1 mol/L) y agitar vigorosamente durante 30 segundos, luego filtrar por gravedad a través de un papel de filtro y descartar de 20 - 30 ml de filtrado inicial, el resto del filtrado recolectarlo en un beaker limpio.

3. Tomar con pipeta 50 ml de filtrado y transferir a un erlenmeyer de 250 ml. A continuación titular con una solución de tiosulfato de sodio de 0,1 mol/L hasta que la coloración amarilla casi desaparezca. Luego adicionar 1 ml de solución de almidón (indicador) y continuar la valoración hasta que la coloración azul casi desaparezca (se decolore la solución).
4. Registrar el volumen de tiosulfato de sodio empleado. El índice de yodo puede determinarse a partir de la siguiente expresión:

$$In = \frac{X}{M} A \dots\dots\dots 2.1$$

Donde:

In: índice de yodo.

X/M: mg de yodo adsorbidos por gramo de carbón.

M: masa de carbón, g.

X:  $(12693C_1 - 279,246C_2V)$

C<sub>1</sub>: concentración de solución de yodo, mol/L.

C<sub>2</sub>: concentración del tiosulfato de sodio, mol/L.

V<sub>1</sub>: volumen de tiosulfato consumido en la valoración, mL.

A: factor de corrección que depende de la concentración del filtrado residual (Anexo 1).

Este factor puede ser utilizado si la concentración del filtrado residual está en el rango de 0,008 – 0,0334 mol/L.

$$c_r = c_2 \frac{V}{50} \dots\dots\dots 2.2$$

Si la concentración está fuera del rango la determinación debe ser repetida con mayor cantidad de carbón si la concentración es superior de 0,0334 mol/L o menor cantidad si la concentración es inferior de 0,008 mol/L.

### **Determinación del índice de azul de metileno**

El índice de azul de metileno brinda información sobre la capacidad de adsorción del carbón activado por moléculas que tienen una dimensión similar a las del azul de metileno.

### **Preparación de la solución de azul de metileno**

Se disuelve una cantidad equivalente a 1200 mg de azul de metileno\* puro en 1000 ml de agua en un balón volumétrico. A continuación se deja en reposo la solución durante unas horas o por toda la noche.

Se verifica la solución diluyendo 5,0 ml con ácido acético 0,25 % (v/v) a un litro en un balón volumétrico. Luego se mide la absorbancia a 620 nm empleando celdas de 1 cm. La absorbancia debe ser  $0,840 \pm 0,01$ , si es mayor se diluye con agua la solución, si es menor se descarta y se prepara nuevamente la solución inicial.

\*No se debe secar el azul de metileno debido a que es sensible a la temperatura, por tanto se debe pesar teniendo en cuenta la corrección por contenido de agua.

Procedimiento:

Para ello el carbón activado granular es pulverizado (granulometría menor de 0,1 mm) y secado a 150 °C a peso constante.

1. Poner en contacto 0,1 g de la muestra de carbón activado con 25 (5)\* ml de la solución de azul de metileno en un frasco provisto de una tapa de vidrio, luego agitar hasta que ocurra la decoloración y a continuación se adicionan otros 5 (1)\* ml de la solución de azul de metileno, agitar nuevamente hasta que ocurra la decoloración. Repetir la adición de azul de metileno en porciones de 5 (1)\* ml mientras ocurra la decoloración en un intervalo de 5 min.
2. Anotar el volumen total de la solución de azul de metileno decolorada por la muestra y repetir el ensayo para confirmar el resultado obtenido.

\*Se debe establecer un ensayo preliminar para definir si se hace una adición inicial de azul de metileno de 25 ml y adiciones posteriores de 5 ml o 5 ml con 1 ml de adiciones.

El volumen de azul de metileno decolorado expresado en ml, es el índice de azul de metileno (Ia) del carbón activado.

#### 2.2.2.2 Caracterización química y fisicoquímica

La caracterización química y fisicoquímica de los materiales estuvo dirigida a determinar el contenido de humedad, compuestos volátiles, cenizas, carbono fijo, grupos superficiales ácidos y básicos, pH, pH en el punto de carga cero, compuestos solubles en agua y en ácido.

La determinación de **la humedad** que contiene el carbón activado se realiza a partir del siguiente procedimiento:

1. Colocar los crisoles con sus tapas en la estufa a 110 °C durante 30 minutos.
2. Sacar los crisoles con sus tapas de la estufa y dejar enfriar en la desecadora.
3. Pesar los crisoles tapados en la balanza analítica.
4. Colocar 1 g de la muestra en cada crisol y calentar por 2 horas en la estufa a 110 °C colocando la tapa al costado.
5. Dejar enfriar en la desecadora por 30 minutos.
6. Pesar los crisoles tapados. El procedimiento se repite hasta alcanzar un valor de peso constante.
7. El contenido de humedad en base seca se determina por la siguiente expresión:

$$H = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots 2.3$$

Donde:

H: contenido de humedad, %.

$m_h$ : masa húmeda, g.

$m_s$ : masa seca, g.

Para determinar el **contenido de volátiles** en el carbón activado, se emplea el procedimiento mostrado a continuación:

1. Calentar la mufla hasta 900 °C.
2. Pesar aproximadamente 1g de muestra en el crisol tapado.
3. Introducir el crisol tapado en la mufla por 3 minutos.

4. Sacar la muestra de la mufla y ponerla a enfriar en la desecadora por 1 hora.
5. Pesar la muestra enfriada en balanza analítica (masa de compuestos no volátiles).
6. Determinar el contenido de volátiles mediante la expresión:

$$V = \frac{m_s - m_{nv}}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots 2.4$$

V: contenido de compuestos volátiles, %.

$m_{nv}$ : masa de no volátiles, g.

El contenido de **cenizas y carbono fijo** se calcula a partir del siguiente método:

1. Introducir la muestra procedente de la determinación de volátiles destapada en la mufla.
2. Cuando la mufla se eleva progresivamente a 750 °C, mantener la muestra por 2 horas.
3. Dejar enfriar en la desecadora por 1 hora.
4. Pesar la muestra en la balanza analítica.
5. Determinar el contenido de cenizas y carbono fijo a partir de las siguientes expresiones:

$$C = \frac{m_{ce}}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots 2.5$$

$$CF = \frac{m_{nv} - m_{ce}}{m_s} \times 100 \dots\dots\dots 2.6$$

Donde:

C: contenido de cenizas, %.

CF: contenido de carbono fijo, %.

$m_{ce}$ : masa de cenizas, g.

### **Contenido de grupos ácidos superficiales (Titulación de Boehm)**

Los grupos funcionales ácidos existentes en la superficie del carbón fueron determinados por la titulación de Boehm mediante la adición de 0,5 g de carbón en diferentes beakers

conteniendo 50 ml de soluciones de hidrogenocarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) de 0,05 mol/L. Luego de 24 horas en agitación se filtra y se valoran 10 ml de filtrado de las soluciones con ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) de 0,05 mol/L. Se asume que el  $\text{NaOH}$  neutraliza los grupos carboxílicos, lactonas y fenólicos, el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  los carboxílicos y las lactonas y el  $\text{NaHCO}_3$  solamente los carboxílicos.

Los grupos superficiales ácidos por gramo de adsorbente pueden determinarse a partir de la siguiente expresión:

$$n_{G/m} = \frac{n_{iB} - n_{rB}}{m_c} \dots\dots\dots 2.7$$

Donde:

$n_{G/m}$  : contenido de grupos superficiales, mmolequiv/g.

$n_{iB}$  : cantidad de sustancia inicial de la base, mmol.

$n_{rB}$  : cantidad de sustancia residual de la base, mmol.

$m_c$  : masa de carbón, g.

### Contenido de solubles en agua

El contenido de solubles en agua brinda una estimación de la pureza de los carbones activados en relación con las sustancias extractables en agua, para ello el carbón activado granular se pulveriza (granulometría menor de 0,1 mm) y se seca a 150 °C a peso constante.

Procedimiento:

1. Pesar 10 g de carbón pulverizado y seco, transferirlo a un balón, agregar 100 ml de agua, mezclar y conectar el frasco al condensador. Ponerlo a hervir en reflujo durante una hora.
2. Apagar el equipo, enjuagar el frasco con un poco de agua y filtrar la mezcla lo más caliente posible en un erlenmeyer para filtración.

3. Enjuagar el frasco con tres porciones de 25 ml de agua y agregar el enjuague al erlenmeyer para filtración. Luego refrescar el filtrado a temperatura ambiente, transferirlo cuantitativamente a un frasco volumétrico de 250 ml y enrasar.
4. Pesar un platillo seco y limpio con una precisión de 0,1 mg.
5. Pipetear 50 ml de extracto de agua en el platillo y evaporar a sequedad durante 3 horas.
6. Pesar el platillo después de refrescarlo en un desecador durante 15 minutos y repetir el secado con un intervalo de una hora hasta alcanzar un peso constante con una precisión de 0,2 mg.
7. Los contenidos soluble en agua se determinan según:

$$Ws = \frac{B - G}{m} \times 100 \dots\dots\dots 2.8$$

Donde:

B: masa del plato más los contenidos solubles en agua, g.

G: masa del plato vacío, g.

m: masa de carbón, g.

Ws: solubles en agua, %.

### **Contenido de solubles en ácido**

El contenido de solubles en ácido ofrece una evaluación de la pureza de los carbones activados en relación a las sustancias extractables en medios ácidos. Para ello el carbón activado granular se pulveriza (granulometría menor de 0,1 mm) y se seca a 150 °C a peso constante.

Procedimiento:

1. Pesar 10 g de carbón pulverizado y seco, transferirlo a un balón, agregar 100 ml de agua, 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, mezclar y conectar el frasco al condensador. Ponerlo a hervir en reflujo durante una hora.

2. Apagar el equipo, enjuagar el frasco con un poco de agua y filtrar la mezcla lo más caliente posible en un erlenmeyer para filtración.
3. Enjuagar el frasco con tres porciones de 25 ml de agua y agregar el enjuague al erlenmeyer para filtración. Luego refrescar el filtrado a temperatura ambiente, transferirlo cuantitativamente a un frasco volumétrico de 250 ml y enrasar.
4. Pesar un platillo seco y limpio con una precisión de 0,1 mg.
5. Pipetear 50 ml del extracto de ácido clorhídrico en el platillo y evaporar a sequedad durante 3 horas.
6. Pesar el platillo después de refrescarlo en un desecador durante 15 minutos y repetir el secado con un intervalo de una hora hasta alcanzar un peso constante con una precisión de 0,2 mg.
7. Los contenidos soluble en ácido se determinan según:

$$As = \frac{C - G}{m} \times 100 \dots\dots\dots 2.9$$

Donde:

C: masa del plato más los contenidos solubles en ácido, g.

G: masa del plato vacío, g.

m: masa de carbón, g.

As: solubles en ácido, %.

### **Determinación del pH**

El carbón activado contiene grupos químicos activos en su superficie que pueden alterar el pH de los líquidos en el cual es añadido. Para la determinación del pH es necesario utilizar carbón activado en polvo o granular previamente molido sin secar.

Procedimiento:

1. Pesar 4 g de carbón en un beaker de 250 ml, añadir 100 ml de agua destilada libre de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), cubrir con una tapa de vidrio y hervir por 5 minutos.

2. Insertar un termómetro y poner en reposo la solución para permitir que las partículas se asienten. Verter el líquido sobrenadante antes que la temperatura llegue a 60 °C.
3. Enfriar la porción decantada a temperatura ambiente y medir el pH con un valor decimal.

Nota: en algunas ocasiones el carbón activado se asienta muy lentamente. Una adición de unos pocos ml de solución de cloruro de sodio (NaCl) neutra y saturada puede ayudar al asentamiento.

### **Determinación del pH en el punto de carga cero (pH<sub>ZCO</sub>)**

La determinación del pH<sub>ZCO</sub> fue realizada mediante el procedimiento de titulación de pH. Para ello se prepararon soluciones de NaCl de 0,01 mol/L a diferentes valores de pH entre 2 y 12 unidades, luego 0,15 g del adsorbente fue añadido a 50 ml de cada solución y puesto en agitación por 48 horas, pasado este tiempo se midió el pH final de la solución. El pH<sub>ZCO</sub> se determina en el punto donde la carga neta superficial del exceso de protones hidronio en mmol/g contra pH final cruza la línea en la cual su valor es cero. La carga neta superficial puede determinarse según:

$$C_{neta} = \frac{n_{H^+}^{\sigma} - n_{OH^-}^{\sigma}}{m} \dots\dots\dots 2.10$$

Donde:

$C_{neta}$  : carga neta superficial, mmol/g.

$n_{H^+}^{\sigma}$  : moles de iones hidronio iniciales, mmol.

$n_{OH^-}^{\sigma}$  : moles de iones hidroxilo en el equilibrio, mmol.

$m$  : masa de adsorbente, g.

### **2.2.3 Pruebas experimentales**

Las pruebas experimentales en licor ácido residual se efectuaron aplicando un diseño experimental comparativo simple (tradicional) para cada tipo de carbón activado, con el objetivo de determinar la influencia del pH y la química superficial de los carbones en el

proceso. Fueron escogidos dos niveles de pH inicial, el valor mínimo (1,25 unidades) según las características del licor y el máximo (2,14 unidades) considerando que las especies de níquel se encuentren en sus formas iónicas más sencillas o de hidrocomplejos, pues puede ocurrir su precipitación producto a sobresaturaciones locales durante el proceso de neutralización, o coprecipitación debido a otras especies iónicas más insolubles a 298 K según los siguientes equilibrios (Colectivo de autores 1977):



La temperatura del sistema se mantuvo a condiciones ambiente, la velocidad de agitación en 300 rpm y se empleó 1g de adsorbente. Para el desarrollo de las pruebas experimentales se siguió el siguiente procedimiento:

1. Pesar 1 g de adsorbente y colocarlo en un beaker.
2. Añadir 50 ml del licor residual acida (WL).
3. Colocar el beaker en el agitador magnético conteniendo el magneto y dejar en agitación durante 2 horas.
4. Filtrar y recolectar el filtrado para determinar la concentración final de la especie metálica.

Las pruebas empíricas se desarrollaron considerando el principio de aleatorización, realizándose 2 réplicas para minimizar los errores experimentales. Los porcentajes de adsorción para las diferentes especies metálicas fueron determinados a partir de la siguiente expresión:

$$PA = \frac{C_i - C_e}{C_i} 100 \dots\dots\dots 2.11$$

Donde:

PA: porcentaje de adsorción, %.

$C_i$ : concentración inicial de adsorbato, mg/L.

$C_e$ : concentración en equilibrio de adsorbato, mg/L.

A continuación en la tabla 2.3 se muestra la matriz experimental utilizada durante las pruebas de adsorción.

Tabla 2.3 Matriz experimental

| Carbón Activado | Variable pH (codificada) |   | Variable pH (unidades) |      |
|-----------------|--------------------------|---|------------------------|------|
| CAG             | -                        | + | 1,25                   | 2,14 |
| CAG1            | -                        | + | 1,25                   | 2,14 |
| CAG2            | -                        | + | 1,25                   | 2,14 |
| CAG3            | -                        | + | 1,25                   | 2,14 |

#### 2.2.4 Técnicas espectrofotométricas de análisis

Las técnicas espectrofotométricas de análisis utilizadas fueron la espectrofotometría de absorción ultravioleta (UV) – visible en la comprobación de la solución de azul de metileno y la espectrofotometría por plasma inductivamente acoplado (ICP) para determinar la concentración de las especies iónicas en el licor residual.

##### 2.2.4.1 Espectrofotometría de absorción UV- visible

La espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una técnica analítica que utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir longitudes de onda entre 380 y 780 nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas en las mismas, las cuales pueden ser cuantificadas y relacionadas con su concentración. La espectroscopía UV-visible se emplea de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados

#### **2.2.4.2 Espectrofotometría por plasma acoplado inductivamente (ICP)**

La técnica espectrofotométrica de emisión por plasma acoplado inductivamente (ICP) permite la detección de elementos químicos con gran precisión y exactitud. Una vez que la muestra entra en la fuente de excitación sus elementos constituyentes se dispersan en el gas como átomos libres, iones, moléculas y posiblemente otra gran cantidad de agregados. Las especies excitadas, pasarán a un estado de menor energía, donde la energía absorbida en la excitación será liberada por la emisión de fotones y las diferentes longitudes de onda emitidas son propias de cada elemento. Con el empleo de esta técnica se pueden detectar concentraciones del elemento que se encuentran en el orden de los nanogramos por litro.

#### **CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2**

- Para la modificación química de los carbones activados se escogió el ácido nítrico como agente oxidante por su mejor desempeño en la creación de elementos oxigenados en comparación con los otros agentes oxidantes comúnmente empleados.
- La evaluación de la química superficial de los carbones activados de conchas de coco y el mecanismo de adsorción de los iones de níquel (II) contenidos en el licor ácido residual, se realiza mediante un diseño experimental comparativo simple (tradicional) para cada tipo de carbón activado a pH de 1,25 y 2,14 unidades.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el capítulo se presentan y analizan los resultados de la investigación mediante fundamentos científicos que permiten dar solución al problema planteado.

#### 3.1 Resultados de la modificación química del carbón activado de conchas de coco

Durante el tratamiento del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico de 0,1; 0,55 y 1 mol/L se produjeron diferentes transformaciones fisicoquímicas en el material adsorbente. Los resultados se relacionan a continuación.

##### 3.1.1 Resultados de la caracterización física

El índice de yodo y azul de metileno para los diferentes carbones activados se evidencian en la tabla 3.1. La determinación del índice de yodo se realizó utilizando la ecuación 2.1, conociendo los volúmenes de tiosulfato de sodio consumidos durante la valoración y la masa de carbón empleada (1,5 g).

Tabla 3.1 Resultados del índice de yodo e índice de azul de metileno

| Tipo de carbón | Volumen de tiosulfato consumido en la valoración (ml) | Índice de yodo (mg/g) | Índice de azul de metileno (ml) |
|----------------|-------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| CAG            | 30,20                                                 | 283,98                | 49                              |
| CAG1           | 30,30                                                 | 282,12                | 43                              |
| CAG2           | 31,50                                                 | 256,78                | 37                              |
| CAG3           | 31,70                                                 | 256,06                | 25                              |

Los ensayos brindan una idea del área superficial de los carbones, en el primero de los casos por la adsorción de yodo y en el segundo por la adsorción de moléculas con tamaño aproximado a las de azul de metileno, estas pruebas si bien no pueden precisar el área superficial del carbón, ponen en evidencia que durante la modificación química ocurre una

disminución en la adsorción de estas especies por el material adsorbente, que se traduce en una reducción de su área superficial.

En la tabla 3.2 y el gráfico 3.1 se muestra el cambio en el área superficial de los carbones activados a partir del índice de yodo (In) y azul de metileno (Ia) luego de ser sometidos a la modificación química. En este caso se toma el In y el Ia del carbón granular de conchas de coco sin modificar (CAG) como el cien por ciento del valor original, observándose la reducción de los índices a medida que se incrementa la concentración del ácido nítrico empleada en el tratamiento. En el caso de la adsorción de las moléculas de azul de metileno el cambio es más acentuado llegando en el caso del CAG3 a alcanzar un valor de 51,02 % de su capacidad de adsorción original, lo que implica una reducción del 48,98 % en la remoción de estas moléculas. El índice de yodo solamente sufre un ligero descenso, siendo el valor mínimo de 90,17 % con respecto al valor inicial. La diferencia en el porcentaje de reducción entre ambas técnicas se debe a que el azul de metileno es un compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}N_3Cl$  que posee un tamaño superior a las del yodo, cuyo radio iónico es 2,16 Å y por tanto es más sensible a cualquier variación en el área superficial del material adsorbente, pues su compleja estructura hace que sea más inaccesible a los microporos del carbón.

Tabla 3.2 Porcentaje del índice de yodo y azul de metileno

| Tipo de carbón | Índice de yodo (%) | Índice de azul de metileno (%) |
|----------------|--------------------|--------------------------------|
| CAG            | 100                | 100                            |
| CAG1           | 99,34              | 87,76                          |
| CAG2           | 91,48              | 75,51                          |
| CAG3           | 90,17              | 51,02                          |

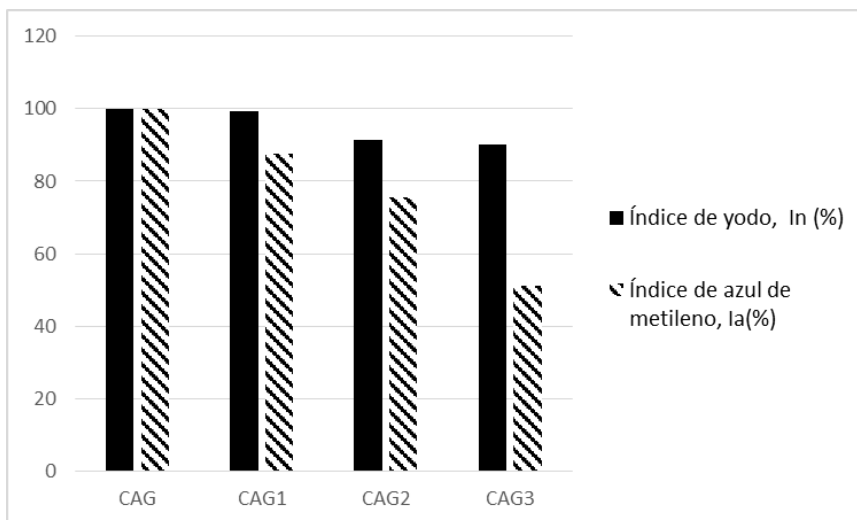


Gráfico 3.1 Disminución del área superficial de los carbones activados.

### 3.1.2 Resultados de la caracterización química y fisicoquímica

A continuación se muestran los resultados de la caracterización química y fisicoquímica de los materiales adsorbentes obtenidos durante el tratamiento con las soluciones de ácido nítrico a diferentes concentraciones y su comparación con respecto al carbón activado sin modificar químicamente.

#### 3.1.2.1 Resultados del contenido de humedad, compuestos volátiles, cenizas y carbono fijo.

En la tabla 3.3 y el gráfico 3.2 se observan los resultados de la determinación de la **humedad**, **compuestos volátiles**, **cenizas** y **carbono fijo** realizados a cada tipo de carbón y determinados según los procedimientos planteados en el capítulo 2, empleando las ecuaciones de la 2.3 a la 2.6.

Tabla 3.3 Contenido de humedad, compuestos volátiles, cenizas y carbono fijo

| Tipo de carbón | Humedad (%) | Volátiles (%) | Cenizas (%) | Carbono fijo (%) |
|----------------|-------------|---------------|-------------|------------------|
| CAG            | 13,49       | 0,01          | 19,24       | 80,75            |
| CAG1           | 15,71       | 6,17          | 5,62        | 88,21            |
| CAG2           | 16,96       | 8,66          | 1,26        | 90,08            |
| CAG3           | 16,48       | 10,54         | 0,44        | 89,02            |

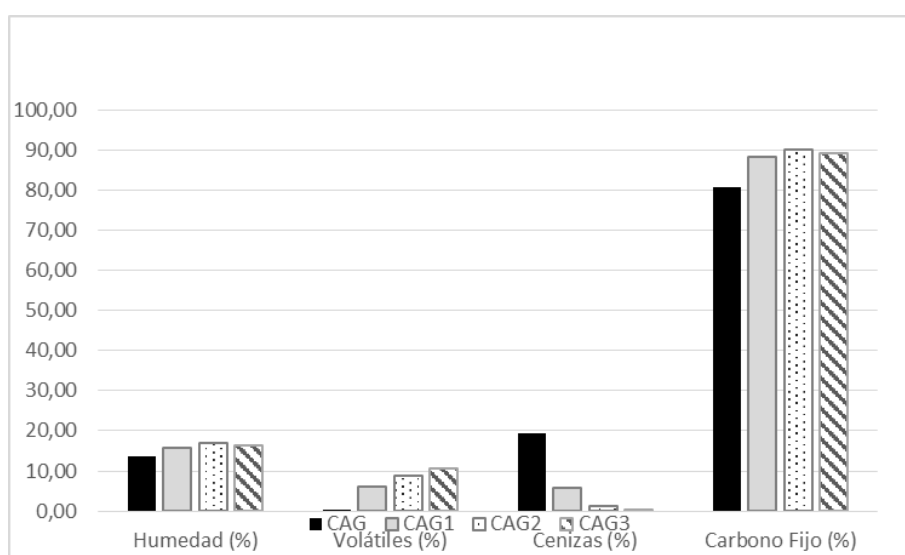


Gráfico 3.2 Contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbono fijo.

Es posible observar un aumento de la humedad de los carbones activados durante el tratamiento con las soluciones de ácido nítrico, alcanzándose el máximo valor (16,96 %) para el CAG2, debido al aumento de la hidrofiliidad durante la oxidación, pues la creación de grupos oxigenados en la superficie con carga parcial negativa, atraen a los átomos de hidrógeno que conforman las moléculas de agua que se encuentran a su alrededor.

Paralelamente al incremento de la humedad también se produce un aumento de los compuestos volátiles desde un 0,01 a un 10,54 % y del carbono fijo, aunque en este caso ocurre una inflexión lográndose el máximo valor cuando la concentración del agente oxidante es 0,55 mol/L (para el CAG2); sin embargo su posterior reducción cuando el carbón es

tratado con ácido nítrico de 1 mol/L es solamente de un 1,06 % y el valor final alcanzado supera en un 8,27 % al carbón original.

En cuanto al contenido de cenizas del adsorbente (característica no deseada en el material) se obtiene el menor valor con la mayor concentración de ácido empleada en el tratamiento (1 mol/L) obteniéndose una reducción de un 18,80 % con respecto al material inicial, debido fundamentalmente a los procesos de lavado a los que fueron sometidos los carbones para la eliminación del exceso de agente oxidante.

### 3.1.2.2 Resultados de los contenidos de grupos ácidos superficiales

En la tabla 3.4 se relaciona el contenido de grupos ácidos totales conformados por grupos carboxílicos, lactonas y fenólicos, determinados mediante la titulación de Boehm. Como se observa, los grupos superficiales de carácter ácido se incrementan en correspondencia con el aumento de la concentración de la solución oxidante desde un valor inicial de 0,05 mmolequiv/g hasta 1,575 mmolequiv/g. También es notable un mayor incremento de los grupos carboxílicos, seguidos de los fenólicos y las lactonas excepto para el CAG3, en el cual el orden es el siguiente: carboxílicos, lactonas y fenólicos. Para el carbón original fue imposible distinguir cada uno de los grupos independientes, debido a que el volumen de ácido clorhídrico consumido durante la valoración es igual al de la base (muestra a valorar), ello se debe a que con este método es imposible medir diferencias de volúmenes menores de 0,1 mm y se requiere la existencia de un exceso de reactivo valorante para observar el cambio de coloración del indicador.

Tabla 3.4 Contenido de grupos ácidos superficiales

| Tipo de carbón | Grupos carboxílicos (mmolequiv/g) | Grupos lactonas (mmolequiv/g) | Grupos fenólicos (mmolequiv/g) | Grupos ácidos totales (mmolequiv/g) |
|----------------|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| CAG            | -                                 | -                             | -                              | 0,050                               |
| CAG1           | 0,850                             | 0,043                         | 0,257                          | 1,150                               |
| CAG2           | 1,250                             | 0,019                         | 0,281                          | 1,550                               |
| CAG3           | 0,900                             | 0,381                         | 0,294                          | 1,575                               |

### 3.1.2.3 Resultados del contenido de solubles en agua y en ácido

El contenido de solubles en agua y en ácido de los diferentes carbones activados se evidencia en la tabla 3.5. El valor mínimo en ambos casos se alcanza para el carbón tratado con la mayor concentración de ácido nítrico (CAG3) siendo de 0,04 % y 0,05 % para el contenido de solubles en agua y en ácido respectivamente.

En el gráfico 3.3 se muestra como la oxidación del material adsorbente provoca una disminución de los extractables en ambos medios, incrementándose su pureza, aspecto positivo si se tiene en cuenta que serán utilizados para la adsorción de iones en soluciones acuosas de carácter ácido y una disminución de los compuestos solubles asegurará un menor contenido de material adsorbente en la solución luego de ocurrir los procesos de separación sólido - líquido.

Tabla 3.5 Contenido de solubles en agua y en ácido

| Tipo de carbón | Solubles en agua (%) | Solubles en ácido (%) |
|----------------|----------------------|-----------------------|
| CAG            | 0,167                | 0,230                 |
| CAG1           | 0,083                | 0,110                 |
| CAG2           | 0,089                | 0,100                 |
| CAG3           | 0,040                | 0,050                 |

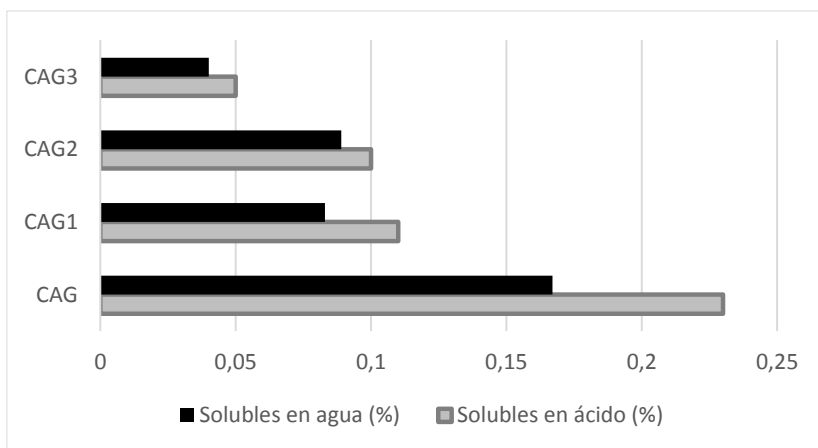


Gráfico 3.3 Compuestos solubles en agua y en ácido.

### 3.1.2.4 Resultado del pH de los carbones activados

En el gráfico 3.4 se observa la variación del pH del carbón activado de conchas de coco luego de ser tratado con las soluciones de ácido nítrico de diferentes concentraciones. La muestra original (CAG) posee un carácter básico con un pH de 10 unidades y el caso de los carbones CAG1, CAG2 y CAG3 el pH es de 7,9, 5,2 y 5,1 unidades respectivamente. Con el incremento de la concentración de ácido nítrico en la solución empleada para la modificación química del material adsorbente ocurre una disminución del pH del carbón, descendiendo su valor desde la zona básica hasta la ácida, a la vez que se incrementan los grupos superficiales con carácter ácido.

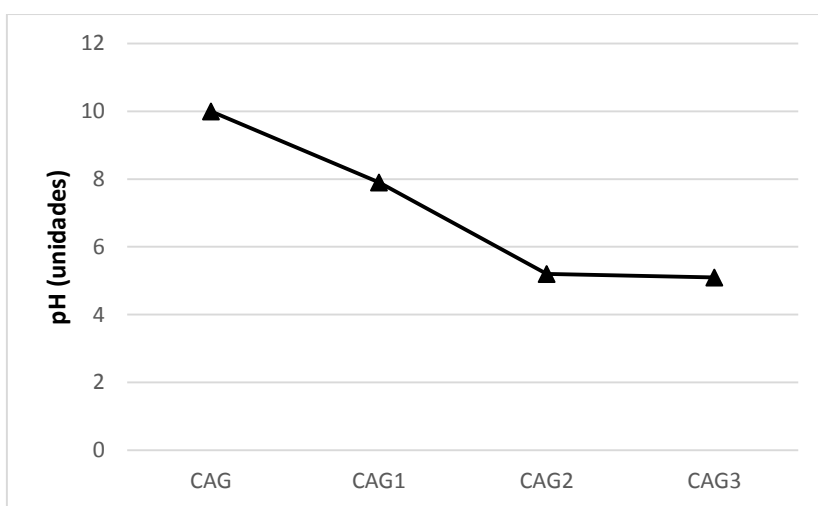


Gráfico 3.4 pH de los carbones activados.

### 3.1.2.5 Resultados del pH en el punto de carga cero (pH<sub>ZCO</sub>) de los carbones activados

En la tabla 3.6 se relacionan los valores de pH alcanzados para cada tipo de carbón activado, luego de estar en contacto durante 48 horas con soluciones de cloruro de sodio de 0,1 mol/L a diferentes valores de pH inicial.

Tabla 3.6 pH en el punto de carga cero de los carbones activados

| No. solución | pH inicial | pH final |      |      |      |
|--------------|------------|----------|------|------|------|
|              |            | CAG      | CAG1 | CAG2 | CAG3 |
| 1            | 3,0        | 3,1      | 2,9  | 2,0  | 1,9  |
| 2            | 3,3        | 5,0      | 3,7  | 2,7  | 2,6  |
| 3            | 6,3        | 6,6      | 6,1  | 4,3  | 4,4  |
| 4            | 9,9        | 7,9      | 7,8  | 6,7  | 6,9  |
| 5            | 11,0       | 8,4      | 8,1  | 7,5  | 7,8  |
| 6            | 11,2       | 8,6      | 8,6  | 8,0  | 8,2  |

A partir de la gráfica exceso de carga neta de protones contra  $pH_{final}$  se obtuvieron los valores de pH en el cual la carga neta en la superficie del carbón es cero, según el procedimiento descrito en el capítulo 2. Para el CAG y CAG1 estos valores son de 6,6 y 6,1 unidades respectivamente; mientras que en el caso CAG2 y el CAG3 es de 4,35 unidades, por lo que no se observa variación del parámetro durante el tratamiento del carbón con ácido de nítrico de 0,55 mol/L y 1 mol/L, sin embargo es notable que de forma general ocurre un descenso del pH en el punto de carga cero causado por el incremento de la acidez superficial del carbón. Estos resultados se observan en los gráficos del 3.5 al 3.8.

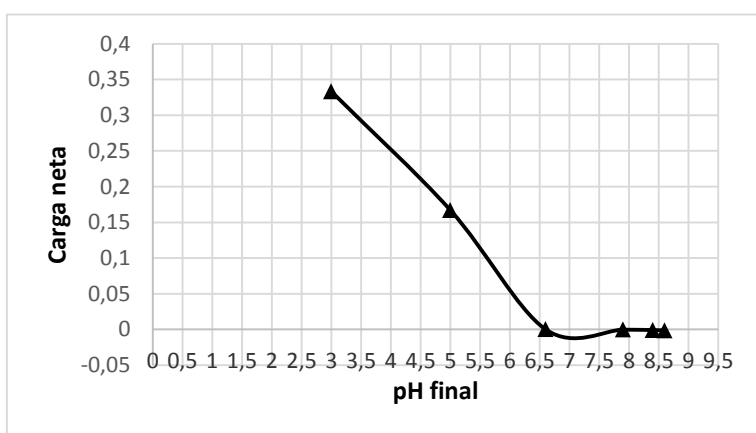


Gráfico 3.5 pH en el punto de carga cero del CAG.

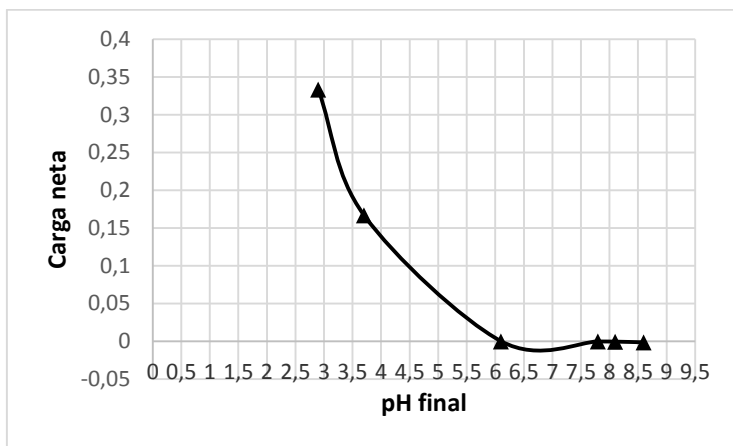


Gráfico 3.6 pH en el punto de carga cero del CAG1.

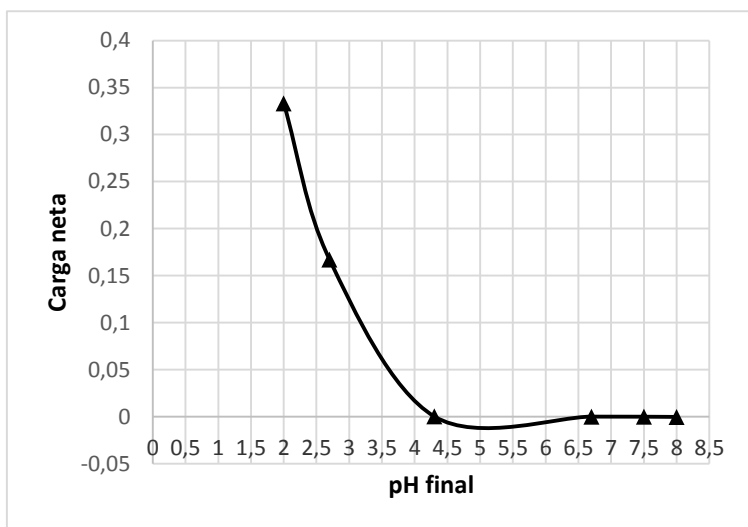


Gráfico 3.7 pH en el punto de carga cero del CAG2.

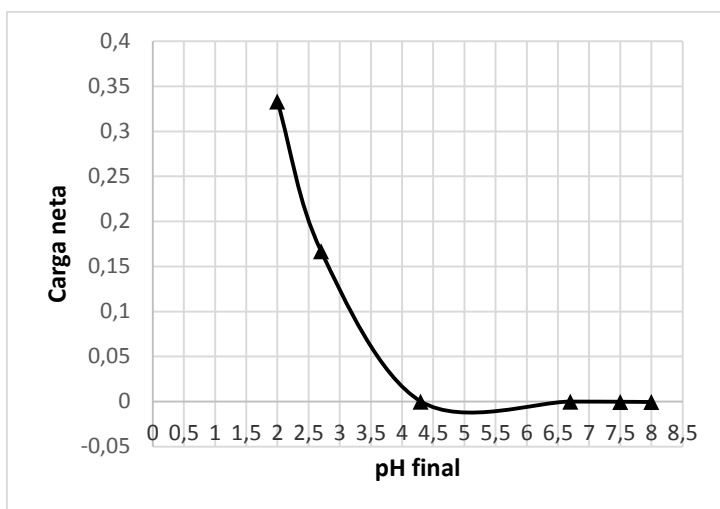


Gráfico 3.8 pH en el punto de carga cero del CAG3.

### 3.2 Características del licor residual utilizado en las pruebas de adsorción

En la tabla 3.7 se exponen las características del licor residual empleado en las pruebas de adsorción en el sistema real. Las concentraciones de las especies químicas fueron determinadas mediante espectrofotometría por plasma acoplado inductivamente.

Tabla 3.7 Características del licor ácido residual

|      | Concentración de las especies (g/L) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH   | Ni                                  | Co    | Fe    | Mg    | Mn    | Al    | Cr    | Si    | Na    | K     |
| 1,25 | 0,037                               | 0,005 | 1,330 | 5,780 | 2,250 | 3,528 | 0,324 | 0,297 | 0,043 | 0,005 |

Para las pruebas de adsorción la muestra fue homogenizada y comprobada su representatividad mediante la comparación de los contenidos de las especies de cobalto, hierro, manganeso y níquel con las alcanzadas en el licor residual durante el año 2014. Los datos recopilados fueron caracterizados estadísticamente utilizando el software Statgraphis Centurion. En la tabla 3.8 se relacionan los principales estadígrafos, siendo de particular interés que los datos no provienen de una distribución normal pues en todos los casos el sesgo estandarizado no se encuentra en el rango de  $-2$  a  $+2$  y para la concentración de las especies de níquel la curtosis estandarizada también se ubica fuera de este rango.

Tabla 3.8 Resumen Estadístico

|                        | Co      | Fe     | Mn      | Ni     |
|------------------------|---------|--------|---------|--------|
| Promedio               | 0,0055  | 1,1981 | 2,1596  | 0,0307 |
| Mediana                | 0,0054  | 1,1875 | 2,1825  | 0,0305 |
| Desviación Estándar    | 0,0013  | 0,1419 | 0,1708  | 0,0059 |
| Mínimo                 | 0,0032  | 0,7450 | 1,6050  | 0,0190 |
| Máximo                 | 0,0102  | 1,7050 | 2,5000  | 0,0540 |
| Sesgo Estandarizado    | 4,1636  | 2,3028 | -4,5192 | 4,3439 |
| Curtosis Estandarizada | -0,2477 | 0,5347 | -0,1213 | 2,0884 |

La no normalidad de los datos está ocasionada por valores que se encuentran muy dispersos del valor central (media), debido a la variación de las características químicas y mineralógicas del mineral procesado en los diferentes yacimientos que se encuentran en explotación o por cambios en los regímenes tecnológicos; por ello se realizaron los gráficos de control de cada una de las variables para establecer los límites en los cuales el sistema está bajo control estadístico (a partir de la media más menos tres veces la desviación estándar). En la tabla 3.9 se relacionan estos límites para cada especie química y a continuación se muestran en los gráficos del 3.17 al 3.20.

Tabla 3.9 Límites de control estadístico

|                                      | Co    | Fe    | Mn    | Ni    |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Límite de control superior (LSC)     | 0,010 | 1,350 | 2,360 | 0,040 |
| Línea central                        | 0,005 | 1,200 | 2,160 | 0,030 |
| Límite de control inferior (LIC)     | 0,003 | 1,040 | 1,960 | 0,020 |
| Número de datos fuera de los límites | 47    | 93    | 88    | 25    |

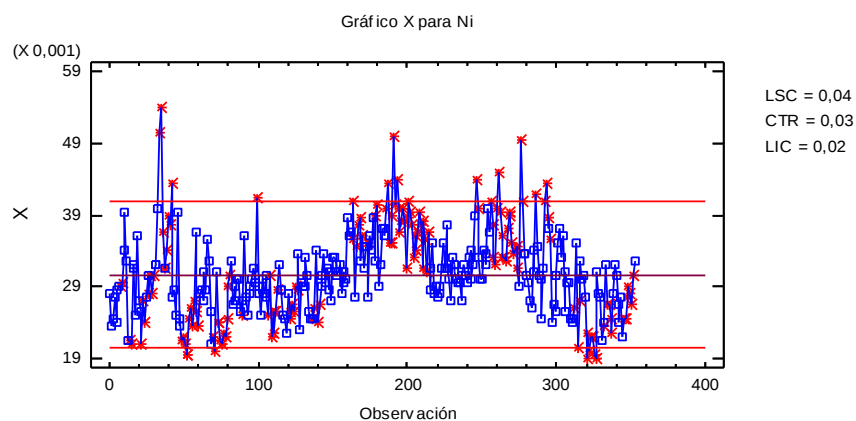


Gráfico 3.9 Límites de control para la concentración de las especies de níquel.

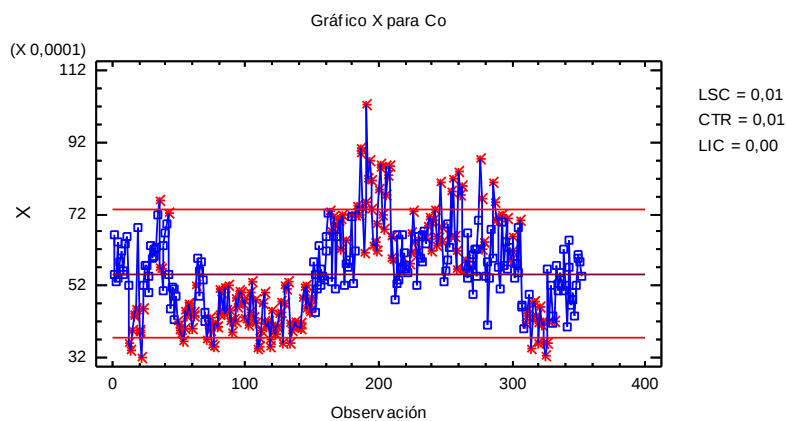


Gráfico 3.10 Límites de control para la concentración de las especies de cobalto.

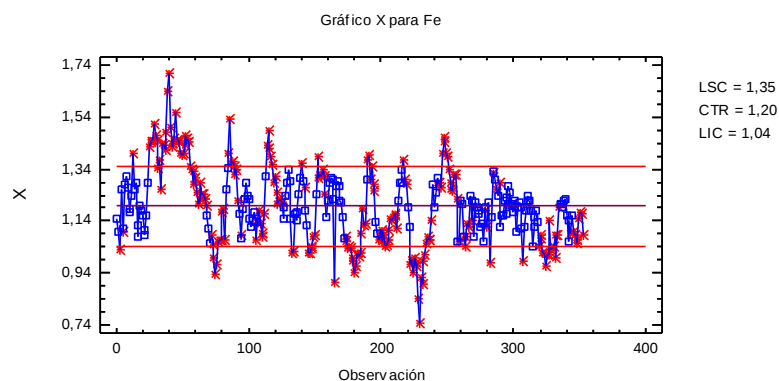


Gráfico 3.11 Límites de control para la concentración de las especies de hierro.

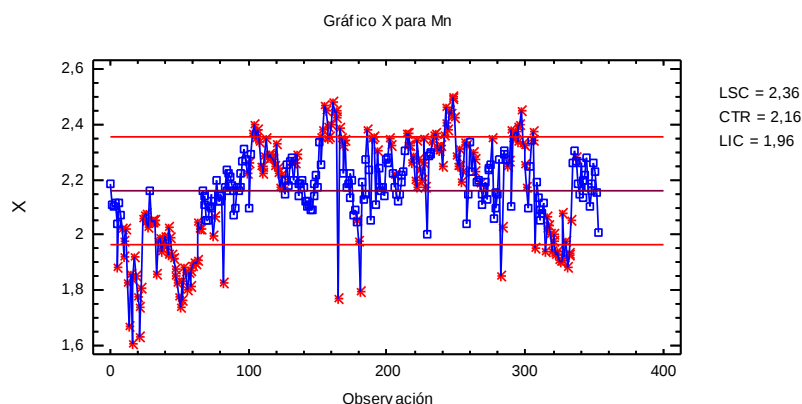


Gráfico 3.12 Límites de control para la concentración de las especies de manganeso.

Al comparar las concentraciones de las especies de níquel, cobalto, hierro y manganeso con el intervalo en el cual el proceso se encuentra bajo control estadístico, es posible establecer que estos se localizan dentro de los límites, por lo que la muestra es considerada representativa para un 90 % de confiabilidad.

### 3.4 Resultados de las pruebas de adsorción

Para las pruebas de adsorción a diferentes pH de la solución se tuvo en cuenta el pH teórico de precipitación de las especies presentes en mayor cuantía, determinado a partir de las constantes de producto de solubilidad a 298 K. En la tabla 3.10 se relacionan estos valores,

observándose que las especies más insolubles son las de cromo, hierro y aluminio, mientras que para las de níquel y cobalto el pH de precipitación se encuentra por encima de la zona neutral.

La determinación del pH de precipitación se realizó asumiendo que todo el hierro se halla en forma de hierro (III), pues el potencial estándar de oxidación de hierro (II) a hierro (III) es de 0,771 V pudiendo ser oxidado por el dioxígeno disuelto, al ser su potencial estándar mayor (1,23 V). En el caso de las especies de cromo se consideró que se encuentran en el licor en forma de cromo (III), debido a que el potencial de oxidación del cromo (II) a cromo (III) es de - 0,41V y el de cromo (III) a cromo (VI) 1,33 V siendo imposible para el dioxígeno disuelto continuar la oxidación de las especies de cromo hasta la valencia + 6.

Tabla 3.10 Valores teóricos de pH de precipitación de las especies químicas

| Especies                    | Ni   | Co   | Al   | Cr   | Fe   | Mg   |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| pH <sub>precipitación</sub> | 7,70 | 8,25 | 3,53 | 4,68 | 2,13 | 8,78 |

En la figura 3.1 se observan tres muestras de licor ácido residual codificadas de izquierda a derecha de la forma W1, W2 y W3. La muestra W1 es licor residual sin modificarle el pH, mientras que las restantes mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio de 0,1 mol/L se les varió este parámetro hasta llegar a los valores de 2,14 y 3,86 unidades respectivamente.

Es evidente que al aumentar el pH hasta casi 4 unidades (muestra W3) se ha formado un precipitado de color amarillo y con características amorfas. Para ambas muestras luego de la variación del pH, fue determinada la concentración de las especies químicas presentes en las soluciones, reflejadas en la tabla 3.11.



Figura 3.1 Muestras de licor ácido a diferentes valores de pH de la solución.

Tabla 3.11 Características del licor ácido después de la modificación del pH de la solución

| Muestra |      | Concentración de las especies iónicas (g/L) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------|------|---------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         | pH   | Ni                                          | Co    | Fe    | Mg    | Mn    | Al    | Cr    | Si    | Na    | K     |
| W2      | 2,14 | 0,025                                       | 0,004 | 0,440 | 1,700 | 0,750 | 1,030 | 0,096 | 0,104 | 0,238 | 0,001 |
| W3      | 3,86 | 0,010                                       | 0,002 | 0,350 | 1,620 | 0,690 | 0,874 | 0,070 | 0,047 | 0,483 | 0,001 |

Luego del proceso de neutralización disminuye la concentración de las especies iónicas en la solución (excepto el sodio). Para las especies de hierro, magnesio, manganeso, aluminio, cromo y silicio en ambos casos se alcanza una reducción entre un 60 y un 90 %, sin embargo para las de níquel y cobalto solamente cuando el pH de la solución se eleva hasta 3,86 unidades disminuye la concentración por encima del 40 %, indicando pérdidas por procesos de coprecipitación, postprecipitación o sobresaturaciones locales, no siendo beneficioso trabajar en estas condiciones a pesar de disminuir la fuerza iónica de la solución e iones interferentes en el proceso de adsorción. Los resultados se reflejan en el gráfico 3.13.

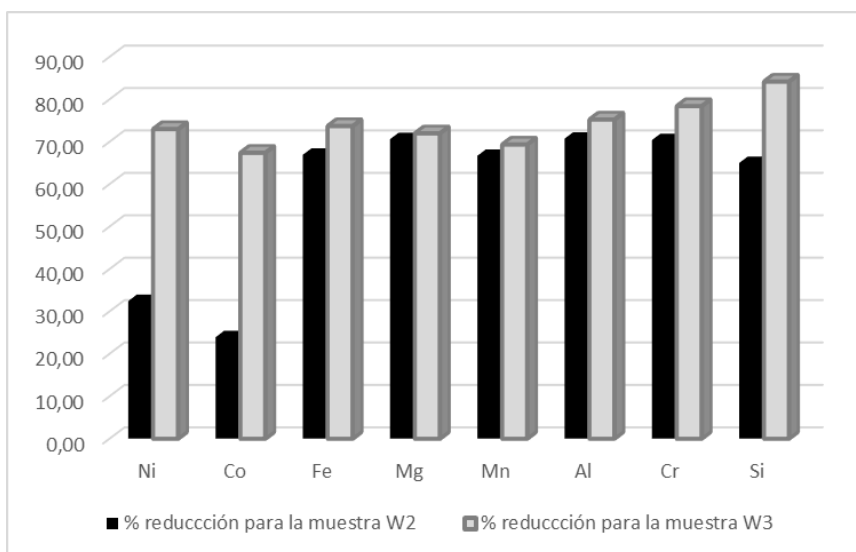


Gráfico 3.13 Reducción de la concentración de las especies iónicas.

La concentración de las especies iónicas en el equilibrio ( $C_e$ ), pH final de la solución, porcentajes de remoción (PA) y capacidad de adsorción ( $Q_e$ ) de los diferentes tipos de carbones activados a valores de pH de 1,25 y 2,14 unidades se relacionan a continuación en las tablas 3.12 y 3.13.

Tabla 3.12 Resultados del proceso de adsorción a pH inicial de 1,25

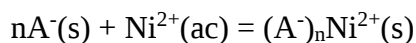
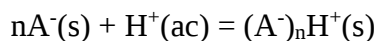
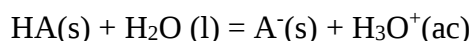
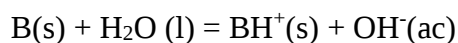
| Adsorbent        | CAG    |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
|------------------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| pH final         | 1,31   |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
| Especies iónicas | Ni     | Co    | Fe     | Mg     | Mn    | Al     | Cr    | Si    | Na    | K     |
| Ce (g/L)         | 0,031  | 0,004 | 1,190  | 4,790  | 2,066 | 3,066  | 0,315 | 0,294 | 0,046 | 0,048 |
| PA (%)           | 15,405 | 4,348 | 10,526 | 17,128 | 8,178 | 13,095 | 2,778 | 1,010 | —     | —     |
| Qe (mg/g)        | 0,285  | 0,010 | 7,000  | 49,500 | 9,200 | 23,100 | 0,450 | 0,150 | —     | —     |

Tabla 3. 12 Continuación

| Adsorbent        | CAG1   |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
|------------------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| pH final         | 1,28   |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
| Especies iónicas | Ni     | Co    | Fe     | Mg     | Mn    | Al     | Cr    | Si    | Na    | K     |
| Ce (g/L)         | 0,031  | 0,004 | 1,170  | 4,770  | 2,070 | 3,031  | 0,316 | 0,292 | 0,043 | 0,008 |
| PA (%)           | 16,216 | 6,522 | 12,030 | 17,474 | 8,000 | 14,087 | 2,469 | 1,684 | —     | —     |
| Qe (mg/g)        | 0,300  | 0,015 | 8,000  | 50,050 | 9,000 | 24,850 | 0,400 | 0,250 | —     | —     |

Los resultados demuestran que luego del proceso de adsorción, el pH de la solución prácticamente no varía. Cuando el pH inicial es de 1,25 unidades se incrementa ligeramente este parámetro para el CAG y el CAG1 entre 0,06 y 0,03 unidades debido a la adsorción de iones hidronio presentes en la solución o ionización de grupos básicos débiles de la superficie del material, pues estos carbones son lo que presentan menor contenido de grupos ácidos superficiales y en consecuencia mayor basicidad.

Para el CAG2 y el CAG3 el valor del pH desciende solamente en 0,01 unidades, debido a la ionización de los grupos ácidos superficiales, que luego del proceso originan iones hidronio en la solución y quedan cargados negativamente ejerciendo atracción sobre los cationes de níquel (II). Las reacciones producidas se reflejan a continuación:



Donde *B* y *A* representan los grupos básicos y ácidos superficiales presente en la matriz de carbón y *n* el número de grupos ácidos ionizados.

Tabla 3.12 Continuación

| Adsorbente       | CAG2   |       |       |        |        |        |       |       |       |       |
|------------------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| pH final         | 1,24   |       |       |        |        |        |       |       |       |       |
| Especies iónicas | Ni     | Co    | Fe    | Mg     | Mn     | Al     | Cr    | Si    | Na    | K     |
| Ce (g/L)         | 0,031  | 0,004 | 1,210 | 4,860  | 2,050  | 2,964  | 0,311 | 0,291 | 0,041 | 0,003 |
| PA (%)           | 17,027 | 8,696 | 9,022 | 15,917 | 8,889  | 15,986 | 4,012 | 2,020 | —     | —     |
| Qe (mg/g)        | 0,315  | 0,020 | 6,000 | 46,000 | 10,000 | 28,200 | 0,650 | 0,300 | —     | —     |
| Adsorbente       | CAG3   |       |       |        |        |        |       |       |       |       |
| pH final         | 1,24   |       |       |        |        |        |       |       |       |       |
| Especies iónicas | Ni     | Co    | Fe    | Mg     | Mn     | Al     | Cr    | Si    | Na    | K     |
| Ce (g/L)         | 0,030  | 0,004 | 1,214 | 4,780  | 2,063  | 2,959  | 0,311 | 0,288 | 0,043 | 0,004 |
| PA (%)           | 18,378 | 8,696 | 8,721 | 17,301 | 8,311  | 16,128 | 4,012 | 3,030 | —     | —     |
| Qe (mg/g)        | 0,340  | 0,020 | 5,800 | 50,000 | 9,350  | 28,450 | 0,650 | 0,450 | —     | —     |

A valores de pH inicial de 2,14 unidades en todos los casos se observa un incremento del pH final, alcanzándose el máximo valor con el CAG (2,28 unidades) y el mínimo con el CAG3 (2,17 unidades). El aumento del pH de la solución es inversamente proporcional al contenido de grupos ácidos superficiales en la matriz del adsorbente, por tanto sería directamente proporcional al contenido de grupos básicos que durante su ionización parcial originan iones hidroxilos, que pueden ejercer su efecto atractivo sobre los iones hidronio presentes en la solución para la formación de moléculas de agua.

A ambos valores de pH inicial la concentración de iones potasio se incrementa en la solución luego del tratamiento, demostrándose un intercambio iónico con las especies adsorbidas que resulta más intenso cuando se emplea el carbón activado de cascarón de coco sin modificar químicamente (CAG). En el caso de las especies de sodio solamente cuando el pH de la solución es de 1,25 unidades y se utiliza el CAG como material adsorbente se logra un

aumento de su concentración en la solución. Este proceso puede representarse mediante la siguiente reacción, donde C representa la matriz del carbón:

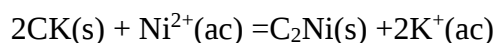


Tabla 3.13 Resultados del proceso de adsorción a pH inicial de 2,14

|                  |        |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
|------------------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Adsorbente       | CAG    |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
| pH final         | 2,28   |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
| Especies iónicas | Ni     | Co    | Fe     | Mg     | Mn    | Al     | Cr    | Si    | Na    | K     |
| Ce (g/L)         | 0,021  | 0,003 | 0,400  | 1,400  | 0,690 | 0,894  | 0,093 | 0,102 | 0,215 | 0,022 |
| PA (%)           | 15,600 | 5,714 | 9,091  | 17,647 | 8,000 | 13,204 | 3,125 | 1,923 | —     | —     |
| Qe (mg/g)        | 0,195  | 0,001 | 2,000  | 15,000 | 3,000 | 6,800  | 0,150 | 0,100 | —     | —     |
| Adsorbente       | CAG1   |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
| pH final         | 2,23   |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
| Especies iónicas | Ni     | Co    | Fe     | Mg     | Mn    | Al     | Cr    | Si    | Na    | K     |
| Ce (g/L)         | 0,021  | 0,003 | 0,395  | 1,420  | 0,686 | 0,887  | 0,093 | 0,102 | 0,221 | 0,003 |
| PA (%)           | 15,600 | 5,714 | 10,227 | 16,471 | 8,533 | 13,883 | 3,125 | 1,923 | —     | —     |
| Qe (mg/g)        | 0,195  | 0,001 | 2,250  | 14,000 | 3,200 | 7,150  | 0,150 | 0,100 | —     | —     |
| Adsorbente       | CAG2   |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
| pH final         | 2,18   |       |        |        |       |        |       |       |       |       |
| Especies iónicas | Ni     | Co    | Fe     | Mg     | Mn    | Al     | Cr    | Si    | Na    | K     |
| Ce (g/L)         | 0,021  | 0,003 | 0,399  | 1,403  | 0,690 | 0,868  | 0,092 | 0,102 | 0,232 | 0,002 |
| PA (%)           | 17,200 | 8,571 | 9,318  | 17,471 | 8,000 | 15,728 | 4,167 | 1,923 | —     | —     |
| Qe (mg/g)        | 0,215  | 0,015 | 2,050  | 14,850 | 3,000 | 8,100  | 0,200 | 0,100 | —     | —     |

Tabla 3.13 Continuación

| Adsorbente       | CAG3   |        |       |        |       |        |       |       |       |       |
|------------------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| pH final         | 2,17   |        |       |        |       |        |       |       |       |       |
| Especies iónicas | Ni     | Co     | Fe    | Mg     | Mn    | Al     | Cr    | Si    | Na    | K     |
| Ce (g/L)         | 0,020  | 0,003  | 0,400 | 1,409  | 0,683 | 0,865  | 0,092 | 0,101 | 0,223 | 0,002 |
| PA (%)           | 19,200 | 14,286 | 9,091 | 17,118 | 8,933 | 16,019 | 4,167 | 2,885 | —     | —     |
| Qe (mg/g)        | 0,240  | 0,025  | 2,000 | 14,550 | 3,350 | 8,250  | 0,200 | 0,150 | —     | —     |

La máxima capacidad de adsorción del níquel (II) se alcanza con el material adsorbente de mayor número de grupos superficiales ácidos (gráfico 3.16) con un valor de 0,340 mg/g y de 0,240 mg/g para valores de pH inicial de 1,25 y 2,14 unidades respectivamente, es observable que al disminuir el pH en el punto de carga cero de los carbones también se incrementa la capacidad de adsorción de los mismos (gráfico 3.18).

Al elevarse el contenido de grupos superficiales ácidos se incrementa la remoción de la especie de interés (gráfico 3.17), siendo el máximo porcentaje de adsorción de 18,378 % a pH inicial de 1,25 unidades y de 19,2 % cuando el pH de la solución es de 2,14 unidades.

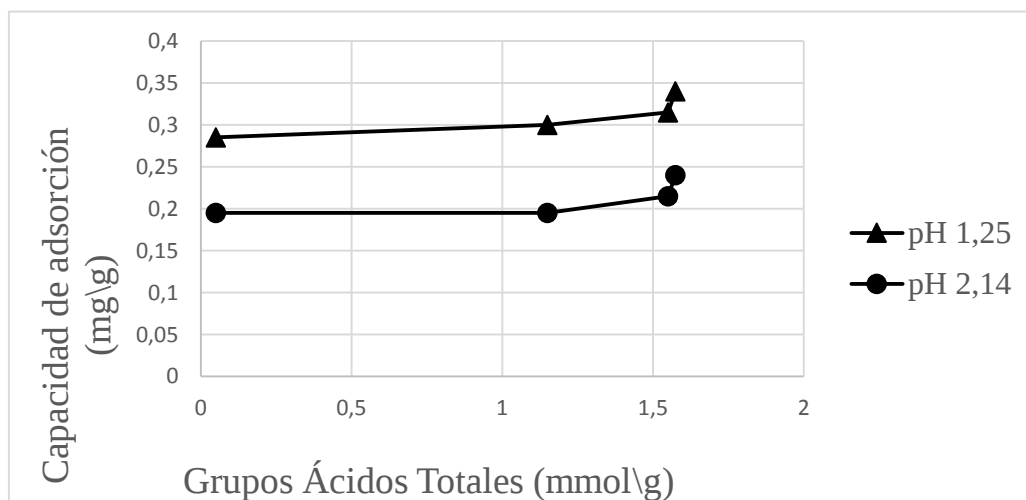


Gráfico 3.16 Variación de la capacidad de adsorción según el contenido de grupos ácidos.

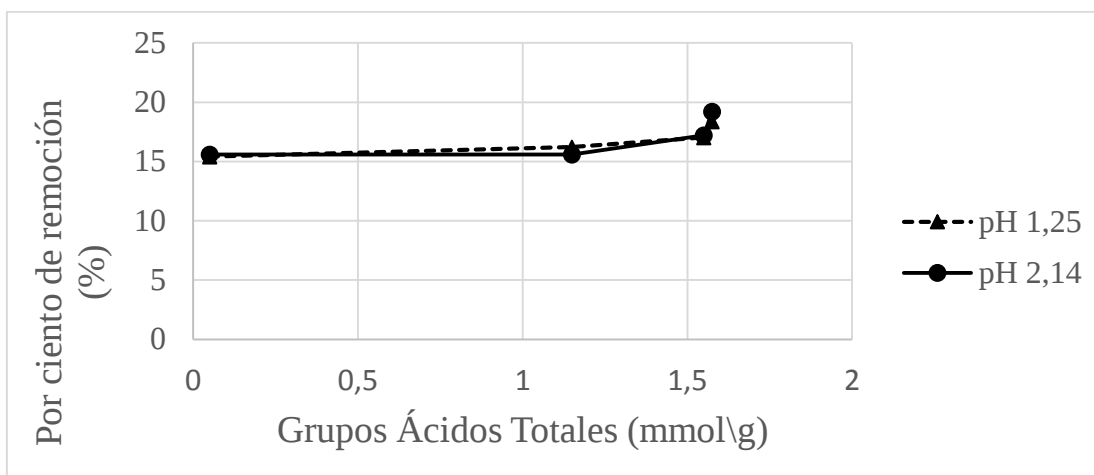


Gráfico 3.17 Variación del por ciento de adsorción según el contenido de grupos ácidos.

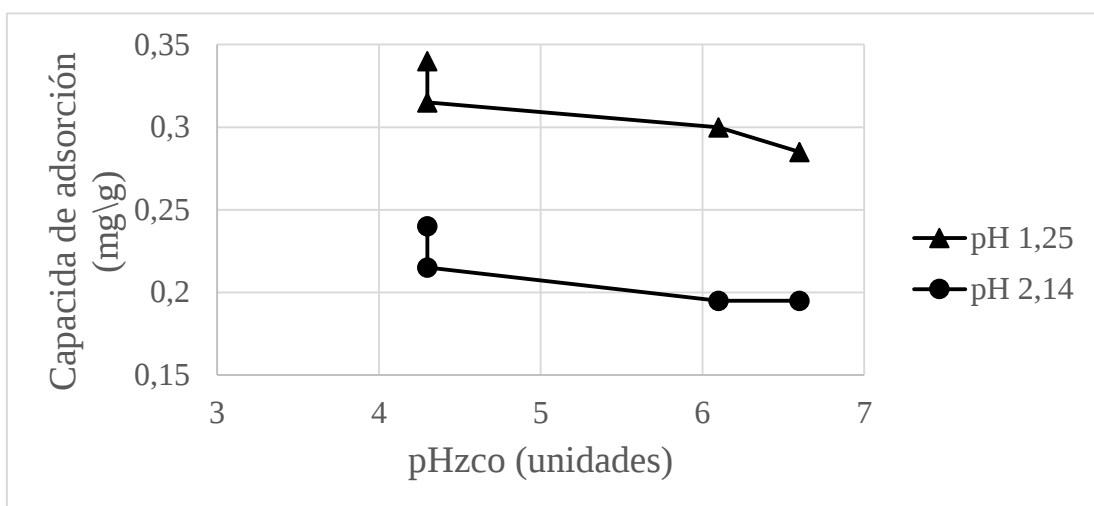


Gráfico 3.18 Variación de la capacidad de adsorción según el pHzco.

Las otras especies iónicas que se adsorben en mayor cuantía son la de magnesio y aluminio, cuyo porcentaje de remoción oscila entre un 13 y un 18%. Los resultados de remoción se muestran en los gráficos 3.19 y 3.20, observándose que el caso del porcentaje de adsorción de la especie de magnesio no se obtiene un incremento paulatino a medida que se emplean carbones activados con mayor concentración de grupos ácidos, sino que el máximo valor se alcanza cuando se emplea el CAG1 como adsorbente a pH de 1,25 unidades y el CAG a pH de 2,14 unidades.

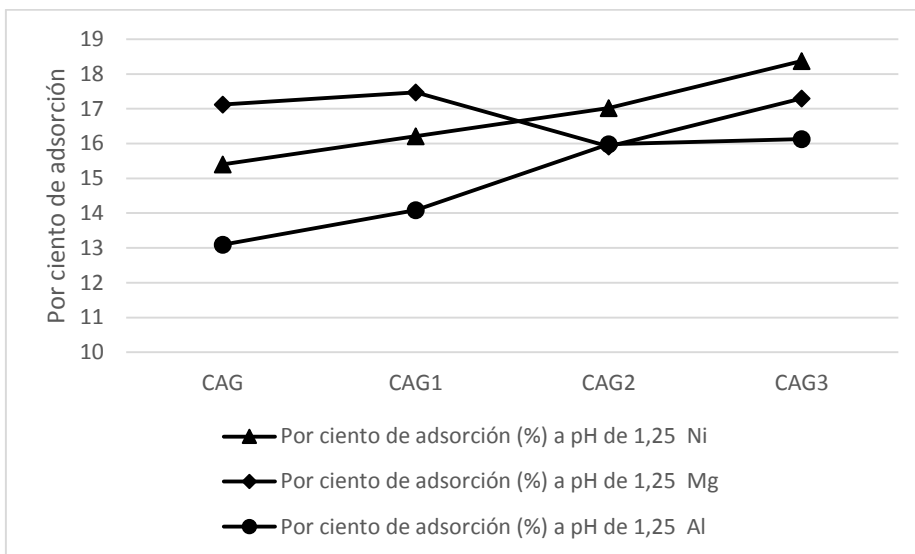


Gráfico 3.19 Porcentaje de adsorción a pH de 1,25 unidades.

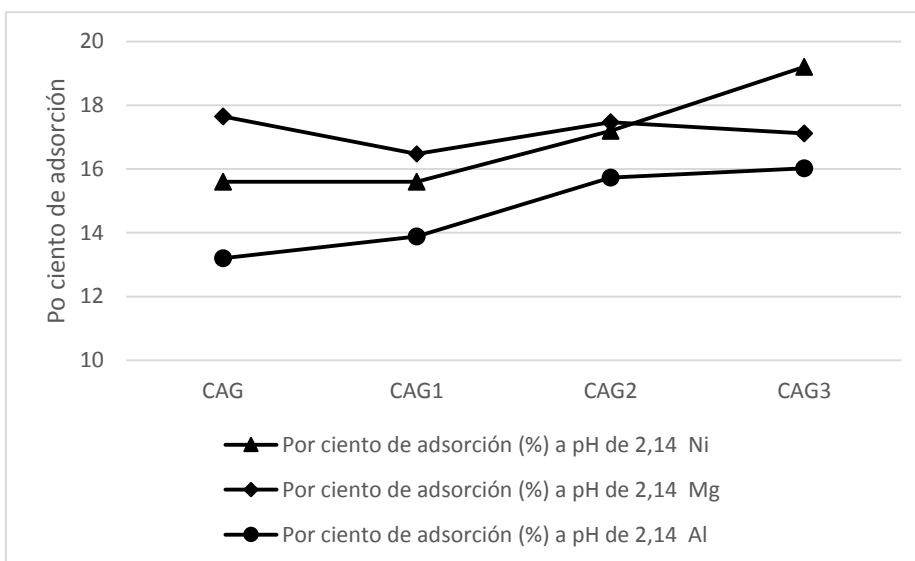


Gráfico 3.20 Porcentaje de adsorción a pH de 2,14 unidades.

En el gráfico 3.16 se evidencia el incremento porcentual de la capacidad de adsorción en relación al valor determinado para el material adsorbente sin modificar (CAG). El aumento de este parámetro alcanza su valor máximo para el CAG3, incrementándose en un 19,30 y un 23,08 % a pH inicial de 1,25 y 2,14 unidades respectivamente. Sin embargo a pesar de que con el máximo valor de pH se logren mayores incrementos, la capacidad de adsorción es inferior (0,240 mg/g) a la alcanzada cuando no se modifica el pH inicial de la solución

(0,340 mg/g) producto a que el aumento de este parámetro origina una disminución en la concentración de los iones de níquel (II) presentes en el licor.

Los resultados de las pruebas de adsorción evidencian que a medida que se incrementan los grupos superficiales oxigenados en la superficie del material adsorbente, se origina un aumento de las interacciones específicas con las especies de níquel (II) que se encuentran en la solución, incrementándose la capacidad de adsorción y los porcentajes de remoción.

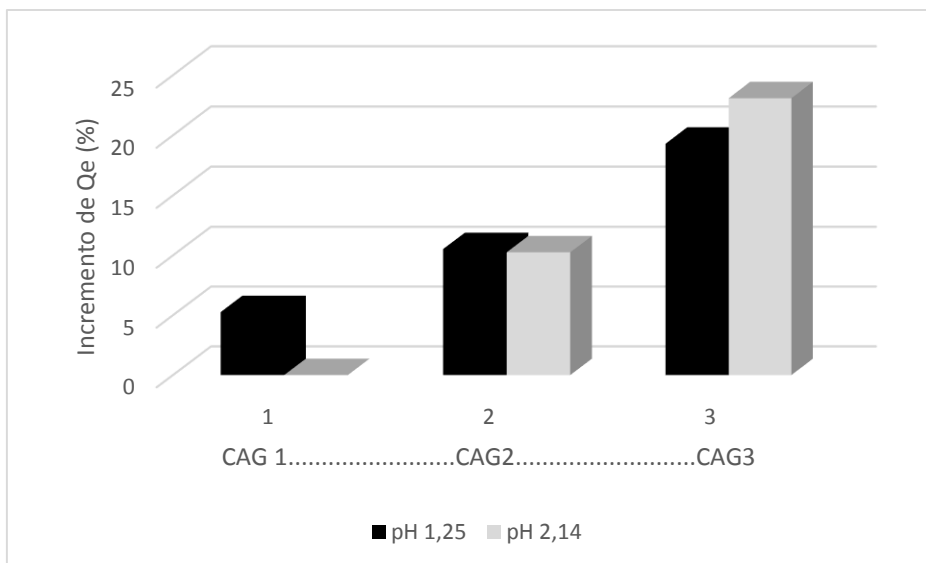


Gráfico 3.16 Incremento en la capacidad de adsorción.

### 3.5 Valoración económica y ambiental

El flujo volumétrico de licor residual que es vertido diariamente supera los 25 000 m<sup>3</sup>/día, lo que equivale a 25 000 000 L/día, en el cual la concentración promedio de níquel (II) durante el 2014 fue de 0,0307 g/L, implicando pérdidas de aproximadamente 767 500 g<sub>níquel</sub>/día.

A partir de los mejores resultados obtenidos durante la investigación (capacidad de adsorción de 0,339 mg/g para el CAG3 a pH de 1,25 unidades) se realizó un valoración económica teniendo en cuenta que el precio del níquel durante el 2014 osciló entre 6 y 9,5 USD/lb, con un valor promedio de 7,7 USD/lb.

Mediante el proceso de adsorción con carbón activado se pudieran extraer de la solución 8475 g<sub>níquel</sub>/día, lo que representaría un ingreso de 144,80 USD/día que equivale a

52 852 USD/año. También implicaría una reducción en la carga contaminante de metales pesados que es vertido al río Cabañas, disminuyendo las afectaciones al ecosistema de la región y ayudando al aprovechamiento racional e integral de los recursos naturales.

### **CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3**

- La modificación química del carbón activado de conchas de coco provoca una disminución de su área superficial.
- La modificación química del carbón activado de conchas de coco origina un incremento de los grupos ácidos (carboxílicos, lactonas y fenoles) existentes en la superficie del material adsorbente.
- El incremento de los grupos superficiales ácidos en la superficie del carbón activado provoca un aumento de la capacidad de adsorción y por lo tanto de remoción del níquel (II) producto a la creación de interacciones específicas con el material adsorbente.

## CONCLUSIONES

- El tratamiento del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico incrementa los grupos superficiales ácidos existentes en la superficie de material adsorbente de forma proporcional a la concentración de la solución oxidante, estos procesos originan una disminución del área superficial, el pH, el pH en el punto de carga cero, las cenizas y el contenido de compuestos solubles en agua y en ácido.
- El incremento de los grupos superficiales ácidos en la superficie del carbón activado provoca un aumento de la capacidad de adsorción y porcentajes de remoción del níquel (II). El mayor incremento en la capacidad de adsorción se obtiene para el CAG3 aumentando en un 19,30 % y un 23,08 % a pH de 1,25 y 2,14 unidades respectivamente.
- El mecanismo de adsorción de los iones de níquel (II) es intercambio iónico con las especies de potasio (I) e interacciones específicas con los grupos superficiales ácidos.

## RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas experimentales con carbones activados tratados con soluciones de ácido nítrico de concentraciones superiores, variado la temperatura y la masa de carbón.
- Estudiar el proceso de desorción de las especies adsorbidas en el carbón activado de conchas de coco.
- Profundizar en el estudio del posible mecanismo de adsorción de las especies iónicas mediante la modificación con otros agentes oxidantes.
- Evaluar la cinética del proceso de adsorción y realizar pruebas experimentales en procesos continuos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. AHMADPOUR A. et. al. “Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull”. Journal of Hazardous Materials [Documento online] 2009, vol. 166, no. 2–3, pp. 925–930. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408018013>
2. AHMADZADEH T. M., MOHAMMADI T., “Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets.” Journal of Hazardous Materials [Documento online] 2011, vol. 185, no. 1, pp. 140–147. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410011672>
3. BARRABEITG R. V., LANDAZURY S., FERNÁNDEZ J. A., “Aprovechamiento integral del licor de desecho de la fábrica “Comandante Pedro Sotto Alba”. Informe de rendición de cuenta sobre el tema de investigación. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1990.
4. BARRABEIT R. V., GUTIÉRREZ “Obtención de compuestos de cromo y aluminio en forma de hidróxidos”. Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1991.
5. BARRABIA E., SOSA M., BASSAS R., “Estudio preliminar de una variante de recuperación de valores metálicos a partir del licor ácido de la ECPSA”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1997.
6. BLANCO A. O., et. al. “Afectaciones causadas a la población por los residuales de la ECPSA - Moa Nickel S.A”. Poder Popular. Moa, 2002.
7. BOEHM H. P., “Chemical Identification of Surface Groups.” Advances in Catalysis [Documento online] 1966, vol. 16, pp. 179–274. [ref. de 13 de noviembre 2014] Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622394900310>
8. CHALKLEY M. E., “Deposición de colas en aguas profundas”. Trabajo presentado por Sheritt International Corporation a la Conferencia de Sinergia. Moa Nickel S.A., com. esc. Moa, 2000.

9. CHAPMAN F., “Investigación y aplicación práctica de una tecnología de limpieza del licor de desperdicio mediante una centrífuga especial en la ECPSA.” Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1988.
10. Colectivo de Autores, “Química Libro de Datos.” Impreso por la empresa “Osvaldo Sánchez”, 1977.
11. CUETO R. F., “Tratamiento del licor residual de la ECPSA Moa - Nickel, SA.”. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2005.
12. EWECHAROEN A., et. al. “Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbón.” Journal of Hazardous Materials [Documento online] 2009, vol. 171, pp. 335–339. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: [www.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat)
13. Ficha Técnica del Carbón Activado de Cascarón de Coco. Ministerio del Interior. Empresa PROVARI, UEB PROVARI - Carbón Activado. Baracoa, Guantánamo.
14. FIFFE L., SANFELIZ M., SOSA M., “Influencia del pH y las concentraciones del agente precipitante sulfuro de sodio 0,1 y 1 mol /L, sobre la precipitación selectiva del licor residual en la ECPSA.” Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1999.
15. FIFFE L., SANFELIZ M., SOSA M., “Precipitación de hidróxido de hierro (III) a partir del licor residual en la ECPSA, con los agentes precipitantes hidróxido de amonio y el hidrogenosulfuro de amonio.” Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 2000.
16. FORTUNA G., CLEGER F., “Recuperación del hierro y manganeso en licores de desecho”. Informe Técnico. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1993.
17. GAFAROV R., LÓPEZ I., “Aplicación Industrial de la tecnología de lavado del mineral lixiviado en el licor de desecho WL”. Informe Técnico. Centro de Investigación y Proyecto de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1978.

18. GARCÍA R. S., LABADIÉ J. M., “Remoción del sulfuro de hidrógeno del licor residual por tratamiento con coral en la ECPSA”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1985.
19. GARCÍA R. S., LABADIÉ J. M., “Precipitación de los compuestos mayoritarios de aluminio, cromo (VI) y zinc en el licor residual de la ECPSA.” Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1986.
20. GARCÍA R. S., LABADIÉ J. M., “Tratamiento de residuales de la ECPSA con óxido de calcio”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1987.
21. GARCÍA R., LABADIÉ J., “Tratamiento de residuales de la ECPSA”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1989.
22. GARCÍA R. S., LABADIÉ J. M., “Precipitación conjunta de compuestos de níquel (II), hierro (III), cobalto (II) y manganeso (II) de licores residuales de la ECPSA”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1990.
23. GARCÍA Y., SOSA M., “Influencia del pH y las concentraciones de los agentes precipitantes, sulfuro de sodio, hidróxido de amonio e hidrogenosulfuro de amonio, sobre la precipitación selectiva”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1998.
24. GARCÍA Y., SOSA M., “Precipitación del hidróxido de hierro (III) con hidróxido de amonio como agentes precipitantes, en la primera etapa, a un pH de 3,5 unidades”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1998.
25. GRANDA O., “Procedimiento para la descontaminación de efluentes ácidos.” Certificado de Autor de Invención de Cuba No. 2/85. Oficina Cubana de Propiedad Industrial. La Habana, 1985.
26. GRANDA O., “Aprovechamiento de la serpentina niquelífera en la neutralización del WL.” Informe de Investigación. Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1986.

27. GRANDA O., ASTORGA J., HERNÁNDEZ I., “Evaluación técnico – económica preliminar sobre el tratamiento del licor residual de la ECPSA con Serpentina Calcinada”. Informe Técnico. Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1988.
28. GUERRERO et. al., “Estudio preliminar del tratamiento del residual líquido (WL) de la empresa “Comandante Pedro Sotto Alba” Moa Nickel S.A. mediante el proceso de separación por membranas. Revista Tecnología Química, 2006, vol. XXVI, no. 2.
29. HONGJUAN WANG, et. al. “Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II).” Journal of Colloid and Interface Science [Documento online] 2007, vol. 316, no. 2, pp. 277–283. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707010636>
30. HUANG C.-C., LI H.-S., CHEN C.-H., “Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia.” Journal of Hazardous Materials, [Documento online] 2008, vol. 159, no. 2–3, pp. 523–527. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408002860>
31. KAY A., MICHEL F., “Disolución del óxido de magnesio activo de la serpentina calcinada”. Informe Técnico. Centro de Investigación y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1978.
32. LANDAZURY S., “Proceso de tratamiento del licor WL con amoníaco”. Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1973.
33. LANDAZURY S., “Proceso de tratamiento del WL con Amoníaco Vía formación de Sulfato de Hidróxido de Aluminio y Cromo”. Investigación presentada por la Universidad de Oriente al Taller sobre Tratamiento del Licor Residual WL. Moa Nickel S.A. (Pedro Sotto Alba), 1995.
34. LASSER et. al., “Eliminación del efecto nocivo de la acidez final del licor WL”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1973.

35. LEAL L., MARTÍN M., “Utilización de la serpentina como neutralizante del licor WL”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1988.
36. LIU S. X. et. al. “Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification.” *Journal of Hazardous Materials* [Documento online] 2007, vol. 141, no. 1, pp. 315–319. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406007989>
37. LU C., LIU C., “Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes.” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [Documento online] 2006, vol. 81, no. 12, pp. 1932–1940. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.1626/abstract?deniedAccessCustomisedMessage=&userIsAuthenticated=false>
38. MAGAÑA I. L., “Equilibrio de adsorción de cobalto y níquel a bajas concentraciones con carbón activado de conchas de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2011.
39. Colectivo de autores, “Manual del Carbón Activo”. Universidad de Sevilla [Documento online] 2005. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: [www.aguapedia.net](http://www.aguapedia.net)
40. MATOS T. R., HING C. R., “Aspectos fundamentales de la Química Física”. Tomo II. Primera reimpresión: Editorial Félix Varela, La Habana, 2010. ISBN 959-07-0226-0 Obra completa. ISBN 959-07-0254-6 Tomo II.
41. MIRANDA A., LABRADA A., SOSA M., “Influencia de la temperatura, velocidad de agitación y concentración del reactivo hidrogenosulfuro de sodio sobre la precipitación de los sulfuros metálicos. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2002.
42. MORRELL A., “Desarrollo de una metodología para la descontaminación del WL y recuperación de algunos valores metálicos”. Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1990.

43. MYERS D., “Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications”. Second Edition. Copyright 1999 John Wiley & Sons. ISBNs: 0-471-33060-4 (Hardback); 0-471-23499-0 (Electronic).
44. NICÓ R. I., “Estudio preliminar de la adsorción de níquel y cobalto utilizando carbón vegetal de conchas de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2009.
45. NOA I. N., “Estudio preliminar de la adsorción de níquel utilizando carbón activado de conchas de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2010.
46. ONYEKWERE N. F., et. al. “Pore structure and surface functional groups on six tropical fruit nutshell active carbons.” Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability [CD - ROM] 2009, vol. 3, no. 2, pp. 89-95.
47. OQUENDO H. I., “Adsorción de Níquel y Cobalto en carbón activado de cascarón de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2010.
48. PARK S.-J. et. al. “Effect of acidic treatment on metal adsorptions of pitch-based activated carbon fibers.” Journal of Colloid and Interface Science [Documento online] 2004, vol. 275, no. 1, pp. 342–344. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704000566>
49. PARK S.-J., KIM Y.-M., “Adsorption behaviors of heavy metal ions onto electrochemically oxidized activated carbon fibers.” Materials Science and Engineering: A [Documento online] 2005, vol. 391, No. 1–2, pp. 121–123. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509304011219>
50. PÉREZ F., “Estudio cinético de la reacción de neutralización del licor WL con un pH igual a 4,5”. Informe Técnico. Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1991.

51. QUEMAUC, CHOW, “Factibilidad de la neutralización del licor residual a altas temperaturas con serpentina tratada”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1976.
52. RODRÍGUEZ E. P., “Modificación y caracterización calorimétrica de carbón activado granular, para la remoción del Cd (II) y el Ni (II) en adsorción simple y competitiva.” Trabajo investigativo presentado como requisito parcial para optar por el título de Magister en Ciencias-Química. Universidad Nacional de Colombia, 2011.
53. RODRÍGUEZ E. P., GIRALDO L., MORENO-PIRAJÁN J. C., “Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre la remoción de cadmio (II) en solución acuosa.” Afinidad LXXI [Documento online] 2014, 565, pp. 49-56. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/276503> Fecha: 13/11/2014.
54. RODRÍGUEZ J. E., “Investigaciones básicas para la evaluación de la factibilidad de la disposición de las colas y el licor residual de la planta Pedro Sotto Alba en mares profundos al NE de Moa. Resultados preliminares”. Trabajo presentado por CESIGMA, S.A. a la Conferencia de Sinergia. Moa Nickel S.A., com. esc., 2000.
55. LARA R. A., GONZÁLES M., “Química para Ingenieros.” Segunda Edición, 1975. Editorial Pueblo y Educación.
56. SHIM J.-W., PARK S.-J., RYU S.-K., “Effect of modification with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$  on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers.” Carbon [Documento online] 2001, vol. 39, no. 11, pp. 1635–1642. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300002906>
57. SIFONTES S. A., “Estudio sobre la utilización del licor de desecho de la Planta de Precipitación de Sulfuros como sustituto del agua de lavado del sistema CCD”. Informe de Investigación. Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”. Moa, 1974.
58. SIFONTES S., CHAVIANO L., “Determinación de las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor WL con carbonato de calcio.” Informe Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1975.

59. SIFONTES S. A., “Utilización del licor de la Planta de Precipitación de Sulfuros como sustituto del agua del sistema de lavado a contracorriente (CCD)”. Informe de Investigación. Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”. Moa, 1983.
60. SOBOL et. al., “Utilización del licor WL al 60 % para el lavado de las colas del mineral laterítico”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1977.
61. SOBOL et. al., “Utilización del licor WL al 40 % para el lavado de las colas del mineral laterítico”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1978.
62. SOBOL et. al., “Utilización del licor WL al 20 % para el lavado de las colas del mineral limonítico”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1981.
63. SOSA M. M., “Regularidades físico químicas en la recuperación de las principales especies metálicas del licor residual de la empresa Comandante Pedro Sotto Alba, Moa Nickel. S.A.” Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2006.
64. STAFIEJ A., PYRZYNSKA K., “Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes.” Separation and Purification Technology [Documento online] 2007, vol. 58, no. 1, pp. 49–52. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607003127>
65. SURI E., SOSA M., “Recuperación de cromo y aluminio en forma de sales dobles”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2001.
66. TELLEZ G. G., “Adsorción de Níquel y Cobalto en carbón activado de cascarón de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2010.
67. VERLA A. W., et. al. “Preparation and characterization of activated carbon from fluted pumkin (telfairia occidentails hook.f) seed shell.” Asian Journal of Natural & Applied Science [Documento online] 2012, vol. 1, no. 3. ISSN: 2186-8476, ISSN: 2186-8468 print. [ref. de 2 de octubre 2014]. Disponible en: [www.lena-luna.co.jp](http://www.lena-luna.co.jp)

68. ZHAO N. et. al. "Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI)." Chemical Engineering Journal [Documento online] 2005, vol. 115, no. 1–2, pp. 133–138. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894705003396>
69. Precio internacional del níquel. [Documento online] [ref. de 20 de marzo 2014]. Disponible en: <http://www.portalminero.com>

## ANEXO

### Anexo 1. Factor de corrección para el índice de yodo

| Residual<br>filtrate<br>Normality | 0.0000 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0003 | 0.0004 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0007 | 0.0008 | 0.0009 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0.0080                            | 1.1625 | 1.1613 | 1.1600 | 1.1575 | 1.1550 | 1.1533 | 1.1513 | 1.1500 | 1.1475 | 1.1463 |
| 0.0090                            | 1.1438 | 1.1425 | 1.1400 | 1.1375 | 1.1363 | 1.1350 | 1.1325 | 1.1300 | 1.1288 | 1.1275 |
| 0.0100                            | 1.1250 | 1.1238 | 1.1225 | 1.1213 | 1.1200 | 1.1175 | 1.1163 | 1.1150 | 1.1138 | 1.1113 |
| 0.0110                            | 1.1100 | 1.1088 | 1.1075 | 1.1063 | 1.1038 | 1.1025 | 1.1000 | 1.0988 | 1.0975 | 1.0963 |
| 0.0120                            | 1.0950 | 1.0938 | 1.0925 | 1.0900 | 1.0888 | 1.0875 | 1.0863 | 1.0850 | 1.0838 | 1.0825 |
| 0.0130                            | 1.0800 | 1.0788 | 1.0775 | 1.0763 | 1.0750 | 1.0738 | 1.0725 | 1.0713 | 1.0700 | 1.0688 |
| 0.0140                            | 1.0675 | 1.0663 | 1.0650 | 1.0625 | 1.0613 | 1.0600 | 1.0583 | 1.0575 | 1.0563 | 1.0550 |
| 0.0150                            | 1.0538 | 1.0525 | 1.0513 | 1.0500 | 1.0488 | 1.0475 | 1.0463 | 1.0450 | 1.0438 | 1.0425 |
| 0.0160                            | 1.0413 | 1.0400 | 1.0388 | 1.0375 | 1.0375 | 1.0363 | 1.0350 | 1.0333 | 1.0325 | 1.0313 |
| 0.0170                            | 1.0300 | 1.0288 | 1.0275 | 1.0263 | 1.0250 | 1.0245 | 1.0238 | 1.0225 | 1.0208 | 1.0200 |
| 0.0180                            | 1.0200 | 1.0188 | 1.0175 | 1.0163 | 1.0150 | 1.0144 | 1.0138 | 1.0125 | 1.0125 | 1.0113 |
| 0.0190                            | 1.0100 | 1.0088 | 1.0075 | 1.0075 | 1.0063 | 1.0050 | 1.0050 | 1.0038 | 1.0025 | 1.0025 |
| 0.0200                            | 1.0013 | 1.0000 | 1.0000 | 0.9988 | 0.9975 | 0.9975 | 0.9963 | 0.9950 | 0.9950 | 0.9938 |
| 0.0210                            | 0.9938 | 0.9925 | 0.9925 | 0.9913 | 0.9900 | 0.9900 | 0.9888 | 0.9875 | 0.9875 | 0.9863 |
| 0.0220                            | 0.9863 | 0.9850 | 0.9850 | 0.9838 | 0.9825 | 0.9825 | 0.9813 | 0.9813 | 0.9800 | 0.9788 |
| 0.0230                            | 0.9788 | 0.9775 | 0.9775 | 0.9763 | 0.9763 | 0.9750 | 0.9750 | 0.9738 | 0.9738 | 0.9725 |
| 0.0240                            | 0.9725 | 0.9708 | 0.9700 | 0.9700 | 0.9688 | 0.9688 | 0.9675 | 0.9675 | 0.9663 | 0.9663 |
| 0.0250                            | 0.9650 | 0.9650 | 0.9638 | 0.9638 | 0.9625 | 0.9625 | 0.9613 | 0.9613 | 0.9606 | 0.9600 |
| 0.0260                            | 0.9600 | 0.9588 | 0.9588 | 0.9575 | 0.9575 | 0.9563 | 0.9563 | 0.9550 | 0.9550 | 0.9538 |
| 0.0270                            | 0.9538 | 0.9525 | 0.9525 | 0.9519 | 0.9513 | 0.9513 | 0.9506 | 0.9500 | 0.9500 | 0.9488 |
| 0.0280                            | 0.9488 | 0.9475 | 0.9475 | 0.9463 | 0.9463 | 0.9463 | 0.9450 | 0.9450 | 0.9438 | 0.9438 |
| 0.0290                            | 0.9425 | 0.9425 | 0.9425 | 0.9413 | 0.9413 | 0.9400 | 0.9400 | 0.9394 | 0.9388 | 0.9388 |
| 0.0300                            | 0.9375 | 0.9375 | 0.9375 | 0.9363 | 0.9363 | 0.9363 | 0.9363 | 0.9350 | 0.9350 | 0.9346 |
| 0.0310                            | 0.9333 | 0.9333 | 0.9325 | 0.9325 | 0.9325 | 0.9319 | 0.9313 | 0.9313 | 0.9300 | 0.9300 |
| 0.0320                            | 0.9300 | 0.9294 | 0.9288 | 0.9288 | 0.9280 | 0.9275 | 0.9275 | 0.9275 | 0.9270 | 0.9270 |
| 0.0330                            | 0.9263 | 0.9263 | 0.9257 | 0.9250 | 0.9250 |        |        |        |        |        |

Figura 1. Valores de corrección para la determinación del índice de yodo.