



Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa

Dr. “Antonio Núñez Jiménez”

Facultad de Metalurgia y Electromecánica

Departamento de Metalurgia - Química

EXTRACCIÓN DE NÍQUEL (II) Y COBALTO (II) DE SOLUCIONES MULTICOMPONENTES CON CARBÓN ACTIVADO QUÍMICAMENTE MODIFICADO

Tesis presentada en opción al título de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

Yudania Luna Rizo

Moa, 2015



Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa

Dr. “Antonio Núñez Jiménez”

Facultad de Metalurgia y Electromecánica

Departamento de Metalurgia - Química

EXTRACCIÓN DE NÍQUEL (II) Y COBALTO (II) DE SOLUCIONES MULTICOMPONENTES CON CARBÓN ACTIVADO QUÍMICAMENTE MODIFICADO

Tesis presentada en opción al título de Ingeniería en metalurgia y materiales.

Autora: Yudania Luna Rizo

Tutora: Ing. Mónica Hernández Rodríguez

Moa, 2015

Dedicatoria

- ❖ *A Dios que hace todas las cosas posibles en mi vida.*
- ❖ *A mis padres Yoel Luna Betancourt y Virgen Rizo Semanart por todo su amor.*
- ❖ *A mi hermana y mejor amiga Yaimara Luna Rizo por su apoyo incondicional.*

Pensamientos

Cuando la sabiduría entrare en tu corazón,

Y la ciencia fuera grata a tu alma,

La discreción te guardará,

Te preservará la inteligencia.

Proverbios 2: 10 -11

Sabiduría ante todo;

Adquiere sabiduría;

Y sobre todas tus posesiones adquiere inteligencia.

Proverbios 4: 7-9

Agradecimientos

- ❖ *Al único Dios verdadero, fiel y justo por traerme hasta el cumplimiento de una de sus promesas.*
- ❖ *A mis padres Yoel Luna Betancourt y Virgen Rizo Gemanart, por sus cuidados en los momentos más duros y felices, en la escases y abundancia, en risas y penas.*
- ❖ *A mi hermana Yaimara Luna Rizo por estar hay justo a tiempo en toda mi vida.*
- ❖ *A mi sobrino Armando Javier Vango Luna por ser fuente de inspiración.*
- ❖ *A mi tutora Mónica Hernández por el apoyo incondicional.*
- ❖ *A mi novio Liubert Betancourt González por su paciencia, amor y fe.*
- ❖ *A mi tutora y amiga Yennis Ávila Torres por sus oportunos consejos.*
- ❖ *A todos los profesores del centro y colaboradores en mi formación en especial a Serrano, Beyris, Carlos Sánchez, Yaritza y Palacios.*
- ❖ *A mis hermanos de la fe Seleme, Yali, Leyanis, Marieyis, Sadis, Yaquelin, Felix, César por ser apoyo en las afliciones.*
- ❖ *A todos mis compañeros de aula en especial a Aurelia, Yeneys y Rosa Delia.*
- ❖ *A la familia Esparraguera Guilarte.*

A todos muchas Gracias

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 1 mol/L e hidróxido de sodio 2 mol/L. Se evalúan las consecuencias del tratamiento en el mecanismo y porcentaje de adsorción de los iones de níquel (II) y cobalto (II), presentes en soluciones multicomponentes de sulfatos a pH 1,25 y 6,9 unidades.

La caracterización de los materiales adsorbentes evidencia que el proceso de modificación incrementa los grupos superficiales ácidos y los compuestos solubles en agua y ácido, provocando una disminución del área superficial, el pH, la humedad y el contenido de cenizas. La influencia de la modificación química se realizó mediante la aplicación de un diseño experimental tradicional, 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) y cobalto (II), producto a la creación de interacciones específicas con el material adsorbente. El mayor porcentaje de adsorción, se obtiene cuando se emplea el carbón activado con más contenido de grupos superficiales ácidos (CAG3), siendo de 95,11 y 96,03 % de níquel (II) a pH 1,25 y 6,9 unidades respectivamente y para el cobalto (II) de 91,04 y 97,68 % a pH de 1,25 y 6,9 unidades respectivamente.

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

Summary

In the research the effect of chemical modification in the physiochemical characteristics of activated carbon of coconut shells is studied, with solutions of acid nitric 1 mol/L and sodium hydroxide 2 mol/L. The consequences of the treatment in the mechanism and adsorption degree of the nickel (II) and cobalt (II) ions, present in sulfates multi - components solutions at pH of 1,25 and 6,9 units are also evaluated.

The characterization of the adsorbent material evidences that the modification process increases the superficial acids groups and the soluble compounds in water and acid, causing a decrease of the superficial area, the pH, the moisture and the ashes content. The influence of the chemical modification was carried out using a traditional experimental design, obtaining that the increase of the acid groups in the carbon surface causes an increase of the adsorption capacity and removal percentages of the nickel (II) and cobalt (II) ions, product to the creation of specific interactions with the adsorbent material. The biggest adsorption percentage is obtained when the activated carbon with more content of superficial acids groups (CAG3) is used, obtaining 95,11 and 96,03 % of nickel (II) at pH of 1,25 and 6,9 units respectively and for cobalt (II) 91,04 and 97,68 % at pH of 1,25 and 6,9 units respectively.

Key words: processes of adsorption, mechanisms of adsorption, superficial chemistry, coconut shell activated carbon, removal nickel (II) and cobalt (II).

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	11
1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL.....	14
1.1 Antecedentes bibliográficos.....	14
1.2 Antecedentes bibliográficos de la presente investigación	21
1.3 Aspectos teóricos generales sobre la adsorción con carbón activado.....	23
1.3.1 Características del proceso de adsorción	23
1.3.2 Características del carbón activado.....	24
1.3.3 Química superficial de los carbones activados	24
1.3.4 Mecanismos del proceso de adsorción empleando carbón activado.....	26
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 1	27
2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	28
2.1 Materiales, reactivos, utensilios y equipos empleados	28
2.1.1 Materiales.....	28
2.1.2 Reactivos.....	30
2.1.3 Equipos y utensilios	31
2.2 Parte experimental	32
2.2.1 Modificación química del carbón activado de conchas de coco.....	32
2.2.2 Caracterización fisicoquímica de los carbones	33
2.2.2.1 Caracterización física.....	33
2.2.2.2 Caracterización química y fisicoquímica.....	35
2.2.3 Técnicas espectrofotométricas de análisis	41
2.2.3.1 Espectrofotometría de absorción UV- visible.....	41
2.2.3.2 Espectrofotometría por plasma acoplado inductivamente (ICP)	42
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2.....	42
3 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	43
3.1 Resultados de la modificación química del carbón activado de conchas de coco	43
3.1.1 Resultados de la caracterización física	43
3.1.2 Resultados de la caracterización química y fisicoquímica	44
3.1.2.1 Resultados de los contenidos de grupos ácidos superficiales	45

3.1.2.1 Resultados del contenido de humedad, compuestos volátiles, cenizas y carbono fijo.	46
3.1.2.3 Resultados del contenido de solubles en agua y en ácido.....	49
3.1.2.4 Resultados del pH de los carbones activados	50
3.1.2.5 Resultados del pH en el punto de carga cero (pH_{ZCO}) de los carbones activados	52
3.2 Resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción.....	54
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3	62
CONCLUSIONES.....	63
RECOMENDACIONES	64
BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	69

INTRODUCCIÓN

Los procesos industriales constituyen la principal vía de contaminación del medioambiente por la generación de residuales líquidos, sólidos y gaseosos que en su mayoría contienen elementos de valor comercial, por esta razón muchos científicos han direccionado sus investigaciones a la implementación de tecnologías para su tratamiento (Atehortúa *et. al.* 2006; Guerrero 2006; Daifullah *et.al.* 2007; Kandah & Meunier 2007; Contreras 2008).

La industria metalúrgica, genera grandes volúmenes de residuales perjudiciales, por la utilización de reactivos agresivos al medioambiente y al hombre; nuestro país no se encuentra exento de esta realidad, en el noreste de la provincia de Holguín se ubican las principales industrias metalúrgicas de Cuba, dedicadas a la extracción de níquel y de cobalto de las menas lateríticas, para lo cual 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”.

En la empresa Pedro Soto Alba la planta de precipitación de sulfuros genera un residual líquido (WL), el cual es vertido en el río Cabañas con contenidos de especies valiosas (hierro, aluminio, manganeso, magnesio, níquel, cobalto, cinc, cobre) y bajo pH (alrededor de 1,2 unidades), causando la extinción de la vida animal y vegetal en sus alrededores. (Blanco *et. al.* 2002).

Por ello el tratamiento de este residual ha originado numerosas investigaciones con el objetivo de reducir el impacto ambiental negativo en la región, así como recuperar las especies metálicas, principalmente níquel (II) y cobalto (II) (Morrell 1989, Calzadilla 1994, Gutiérrez 1991, Sosa 2006, Bugallo 2007).

En la metalurgia extractiva la aplicación del carbón activado se ha intensificado en las últimas dos décadas, empleándose en los procesos de flotación de minerales, tratamiento de aguas industriales, purificación de electrolitos y recuperación de metales disueltos en soluciones acuosas. Se emplea en la recuperación de oro contenido en soluciones originadas en el proceso de cianuración (Figuerola & Flórez 2010, Vargas *et. al.* 2010).

En los últimos años varios investigadores (Nico 2009; Téllez 2011; Noa 2010; Magaña 2011) han estudiado que el carbón activado de conchas de coco fabricado el “Establecimiento Carbón Activado” UEB PROVARI ubicado en Baracoa, Guantánamo;

presenta posibilidades de adsorber iones de níquel (II) y cobalto (II) presentes en soluciones modeladas obteniendo elevados índices de remoción, pero cuando Oquendo en el 2010 estudia la remoción de estos iones empleando licor ácido residual (WL) obtiene una drástica disminución de los porcentajes de remoción, 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, lo que motiva a la búsqueda de alternativas para incrementar la capacidad de remoción del material adsorbente y al estudio del posible mecanismo de adsorción de estas especies en soluciones multicomponentes.

En los carbones activos una de las variantes que posibilita incrementar la selectividad y capacidad de remoción es la modificación superficial (Colectivo de autores 2005). A nivel internacional diversos autores (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 fundamentalmente con soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio, estableciendo que la capacidad de remoción de los adsorbentes no está determinada solamente por sus características texturales, sino que los grupos químicos existentes en su superficie ejercen un papel distintivo, producto a la creación de interacciones específicas con el adsorbato.

Por lo antes expuesto se plantea como **situación problemática:**

La necesidad de buscar materiales adsorbentes con elevados porcentajes de remoción de las especies de níquel (II) y cobalto (II) contenidas en soluciones multicomponentes, que permita su posterior empleo en el tratamiento del licor ácido residual de la industria del níquel.

Problema científico:

No se ha determinado el efecto de la modificación química del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio en el proceso de adsorción de níquel (II) y cobalto (II) de soluciones multicomponentes, con vista a incrementar los porcentajes de remoción, selectividad del adsorbente y evaluar el posible mecanismo de adsorción del proceso.

Objeto de estudio:

Proceso de adsorción de las especies de níquel (II) y cobalto (II) en soluciones multicomponentes 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 e hidróxido de sodio en el porcentaje de adsorción de los iones de níquel (II) y cobalto (II), la selectividad y determinar el posible mecanismo de adsorción de las especies químicas en soluciones multicomponentes.

Objetivos específicos:

1. Evaluar la influencia de la modificación química del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio en sus características fisicoquímicas.
2. Determinar la influencia de la modificación química del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio en la selectividad, capacidad de adsorción y porcentaje de remoción con los iones de níquel (II) y cobalto (II) presentes en soluciones multicomponentes.
3. Establecer el posible mecanismo de adsorción de los iones de níquel (II) y cobalto (II) presentes en soluciones multicomponentes.

Hipótesis:

Si se modifica químicamente el carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio, se podrá evaluar su efecto en los porcentajes de remoción de níquel (II) y cobalto (II), selectividad del material adsorbente y determinar el posible mecanismo de adsorción de las especies químicas contenidas en soluciones multicomponentes.

1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

En el capítulo se analizan las principales investigaciones relacionadas con el tratamiento de licores residuales industriales, soluciones modeladas y otros sistemas afines, mediante procesos de adsorción con carbón activado, para definir el estado del arte y la fundamentación teórica del tema.

1.1 Antecedentes bibliográficos

El carbón activado se emplea de manera vertiginosa en procesos catalíticos, separación de gases, tratamiento de agua, recuperación de disolventes, productos químicos y farmacéuticos, su amplia aplicación está dada por ser un material económico con una capacidad alta de adsorción. Por ello se ha analizado a profundidad en los últimos años la posibilidad de su utilización como adsorbente en licores residuales de la industria metalúrgica (Colectivo de autores 2005).

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 las 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 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). Los resultados del equilibrio de adsorción se ajustaron satisfactoriamente al modelo de Freundlich, lo que indica una adsorción en multicapas, pero no se emplearon otras isotermas que permiten establecer si la adsorción también se produce en monocapas (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, desempeñen 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. De acuerdo con el modelo de Langmuir la máxima capacidad de adsorción para los nanotubos de carbón sin y con tratamiento químico fue de 18,08 y 49,26 mg/g respectivamente.

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_0) fue primeramente oxidado en ácido nítrico a ebullición (AC_1) y luego tratado con una mezcla de hidróxido de sodio y cloruro de sodio (AC_2). 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 $AC_2 > AC_1 > AC_0$. La causa principal del mejor desempeño en la adsorción de los iones de cromo (VI) por el AC_2 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 hidrofilidad 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. Solamente los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir, desconociéndose si el proceso también se ajusta a la adsorción en multicapas (Ewecharo *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. La cinética del proceso se ajustó a un modelo de pseudo - segundo orden y los datos del equilibrio a los modelos de Langmuir y Freundlich.

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 m²/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. Los datos del equilibrio de adsorción fueron descritos satisfactoriamente por las isothermas de Langmuir y Freundlich, encontrándose que la cinética del proceso depende de la concentración inicial de la especie iónicas que se adsorben según la siguiente preferencia: plomo (II) > cadmio (II) > cobalto (II) > zinc (II) > cobre (II).

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 Bohem, 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 la 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. Los datos experimentales del proceso de adsorción se ajustaron mejor al modelo de Langmuir que al de Freundlich, alcanzándose valores máximos de capacidad de adsorción en la monocapa entre 32,88 y 43,65 mg/g. La cinética del proceso concordó con un modelo de pseudo - segundo orden.

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 hidróxido de sodio, 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.

1.2 Antecedentes bibliográficos de la presente investigación

En Cuba se han desarrollado varias investigaciones para la extracción de níquel (II) y cobalto (II) a partir de soluciones modeladas y licores de la industria del níquel empleando procesos de adsorción tanto con carbón activado como con resinas de intercambio iónico.

Estudios para la extracción de níquel (II) del licor residual de la tecnología carbonato amoniacal mediante intercambio iónico empleando los intercambiadores comerciales: Wafatit Ca-20, KS10, KPS, KU-2-8 y KU-23 (todas las resinas sulfónicas y fuertemente ácidas, con excepción de la Ca-20 que es carboxílica y débilmente ácida). El contenido promedio de metales fue de 0,055 g/L de níquel (II), 0,004 g/L de cobalto (II) y azufre total 29 g/L. Los mejores resultados se obtuvieron con la resina Ca-20 y empleando efluentes con contenidos de iones de níquel (II) entre 82 – 84 g/L; cobalto (II) entre 4 y 6 g/L y magnesio (II) entre 6 y 8 g/L, obteniéndose entre un 99 y 92 % de recuperación de níquel (II) y cobalto (II). Resalta en estos resultados que la resina de mayor capacidad de adsorción fue la de tipo carboxílica, lo cual da una idea de que este tipo de compuesto y otros grupos orgánicos como los que se hayan superficialmente en el carbón activado de coco (fenólicos, cetonas, carbonilos), pudieran dar lugar a reacciones de intercambio iónico durante el contacto con soluciones metálicas (Alfonso & Bugallo 2007).

Valirunova et al. 2008; emplearon diferentes carbones activados en el tratamiento y remoción de iones de níquel (II), cobalto (II) y cobre (II). En este caso se demostró que la recuperación de dichos iones depende del pH, grado de mineralización del agua y textura del adsorbente. Las mayores extracciones de níquel (II), cobalto (II) (cercanas al 100 %) y cobre (II) (93 %) se obtuvieron para el carbón activado con mayor contenido de grupos funcionales carboxilos, fenólicos y lactonas.

Nicó 2009, estudió la adsorción de níquel (II) y cobalto (II) utilizando carbón vegetal de conchas de coco. En las pruebas de equilibrio de adsorción evaluó el efecto del pH (1,2; 3; 5 unidades), concentración inicial de las soluciones de sulfatos de níquel y cobalto (100-1000 mg/L) sobre el porcentaje de remoción, manteniéndose fijas la temperatura, la masa de carbón añadida y la velocidad de agitación. El estudio demostró que se pueden adsorber estos iones de sus soluciones en las condiciones de la experimentación y los máximos porcentajes de recuperación fueron 99,32 y 99,47 % para los iones de níquel (II) y el cobalto (II) respectivamente.

Noa 2010, investiga la adsorción de níquel (II) utilizando carbón activado de conchas de coco, considerando los factores masa de carbón activado añadida (0,5 g – 1 g) y concentración inicial de las soluciones de sulfato de níquel (II) (5 - 45 g/L) manteniéndose fija la temperatura, el pH (1,2 unidades), la velocidad y tiempo de agitación (500 rpm y 3 h respectivamente) los máximos porcentajes de recuperación níquel (II) fueron de 75,12%. Téllez 2010, estudió la adsorción de níquel (II) y cobalto (II) con carbón activado de cascarón de coco. Para la realización del estudio del equilibrio de adsorción se partió de soluciones con concentraciones iniciales entre 100 y 1000 mg/L de níquel (II) y cobalto (II), y pH de 1,2, 3 y 5 unidades. Se determinó la capacidad de adsorción, siendo el máximo valor obtenido de 49,51 mg_{Ni}/g y 49,70 mg_{Co}/g de carbón, alcanzándose además niveles de recuperación de níquel (II) y cobalto (II) por encima del 97 %.

En otras investigaciones (Magaña 2011) se analizó el equilibrio de adsorción en soluciones modeladas de sulfatos con carbón activado en la recuperación de cobalto (II) y níquel (II). Para la realización del estudio del equilibrio de adsorción se partió de soluciones con concentraciones iniciales entre 0,01 - 0,1 g_{Co}/L y 0,1 - 1 g_{Ni}/L, y pH entre 1 - 5 unidades; lográndose concentraciones en el equilibrio muy inferiores a las de partida. El pH influyó significativamente en la concentración alcanzada en el equilibrio. Con el nivel superior de pH y de masa de carbón se logró la menor concentración en el equilibrio para el cobalto (II) y para el níquel (II), las cuales disminuyeron hasta 5.10⁻⁵ g_{Co}/L y 1.10⁻⁵ g_{Ni}/L, respectivamente. Los máximos valores obtenidos de la capacidad de adsorción fueron 9,94 mg_{Co}/g y 98,21 mg_{Ni}/g de carbón. Los niveles de recuperación oscilaron entre 98 - 99 % para ambos elementos metálicos.

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.

Los trabajos realizados para la remoción de iones de níquel (II) y cobalto (II) a partir de soluciones modeladas empleando carbón activado de conchas de coco han obtenido resultados positivos, sin embargo su desempeño en soluciones multicomponentes ha sido poco estudiado y al evaluar su actuación empleando el licor ácido residual de la industria del níquel la capacidad y el porcentaje de remoción disminuyen drásticamente, lo que motiva a la búsqueda de alternativas que potenciar estos aspectos, siendo la modificación superficial del adsorbente una tentativa todavía sin explorar.

1.3 Aspectos teóricos generales sobre la adsorción con carbón activado

La actividad del carbón activado en los procesos de adsorción viene dada fundamentalmente, por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción del mismo. Su capacidad adsorbente se ve muy favorecida por la estructura porosa y la interacción con adsorbatos polares y no polares, dada su estructura química, además las reacciones químicas en su superficie están influenciadas por centros activos, dislocaciones y discontinuidades, donde los carbones tienen electrones desapareados y valencias insaturadas presentando mayor energía potencial.

1.3.1 Características del proceso de adsorción

Las operaciones de adsorción se basan en la capacidad de ciertos sólidos de extraer con preferencia determinadas sustancias de una solución, concentrándolas sobre sus superficies. De este modo, se pueden separar componentes de soluciones líquidas o gaseosas. La adsorción difiere del proceso más común de absorción en el grado de homogeneidad que existe en el equilibrio en la fase a la cual se transfieren las moléculas. En este último proceso las moléculas están mezcladas uniformemente a escala molecular. En la adsorción las moléculas están distribuidas del mismo modo, pero confinadas en la superficie de los microporos que atraviesan la superficie sólida.

El tamaño de los poros puede ser de uno a cuatro órdenes de magnitud mayor que el tamaño de las moléculas, de forma que, a escala molecular, la adsorción no es homogénea. La fase adsorbida es diferente, tanto de la fase fluida como de la sólida, a la que está asociada, debido a su movilidad y a veces también a su densidad. Puesto que la adsorción es un fenómeno que ocurre fundamentalmente en la superficie, deben emplearse como

adsorbentes aquellos sólidos que tienen una superficie interna elevada. Las moléculas adsorbidas sobre una superficie están retenidas mediante fuerzas que proceden de esta. La adsorción física puede considerarse análoga a la condensación, el calor que se libera cuando se produce es algo mayor que el calor latente de condensación, 40-50 MJ/kmol (Hayward et. al. 1984)

1.3.2 Características del carbón activado

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente, a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna. El carbón activado es un adsorbente muy versátil ya que el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de tecnología actual y futura. Los carbones activados comerciales son preparados a partir de materiales precursores con un alto contenido en carbono, especialmente, materiales orgánicos como, madera, huesos, cascaras de semillas de frutos, como también, carbón mineral, breas, turba y coque. La elección del precursor es fundamentalmente una función de su disponibilidad, precio y pureza, pero el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final deben ser igualmente tomados en cuenta.

El interés por este tipo de material se basa en algunas de sus propiedades: estabilidad térmica, resistencia al ataque ácido, carácter esencialmente hidrófobo (repelente al agua), bajo costo relativo y estructura porosa (Luna 2009).

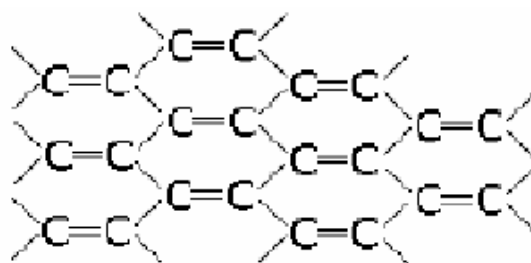


Figura 1.1 Estructura de los carbones activados.

1.3.3 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.

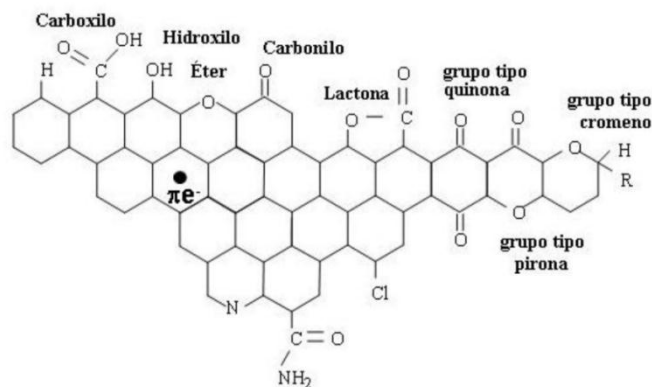


Figura 1.2 Representación esquemática de grupos superficiales.

Todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, que puede ser disminuido por la adición de grupos superficiales oxigenados. Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante que crea grupos oxigenados que dan 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 lo 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 ácido básicos y ácidos, los cuáles 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 atribuyen a grupos pirona, cromeno y electrones deslocalizados de las capas del grafeno el carácter básico de la superficie del carbón. 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 del medio es mayor que el pH de punto de carga cero del carbón (pH_{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 pH_{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.

1.3.4 Mecanismos del proceso de adsorción empleando carbón activado

Es importante comprender el mecanismo de adsorción ya que permite predecir con cierto grado de aproximación el comportamiento del carbón activado en muchas de las aplicaciones que puede tener.

Existen dos tipos de fenómenos de adsorción: fisisorción y quimisorción.

Fisisorción: esta es la más común para el caso de carbón activado, en este tipo de adsorción no existe intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato, lo que permite que el proceso sea reversible.

Quimisorción: Esta es menos frecuente, este tipo de adsorción suele ser irreversible debido a que ocurren modificaciones de las estructuras químicas del adsorbato y del adsorbente.

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: $M^{m+} + C-OH \rightarrow C-OM^{(m-1)+} + H^+$
- La formación de complejos puede ocurrir teniendo en cuenta el carácter anfotérico de la superficie de la superficie del carbón:

Para complejos monodentados: $\equiv C-OH + M^{2+} \rightarrow \equiv C-OM^+ + H^+$

Para complejos bidentados: $2 \rightarrow (\equiv C \equiv C-OH + M^{2+} - O_2M + 2H^+)$

- 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.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 1

El estado del arte sobre la modificación química de los carbones activados permitió establecer los siguientes aspectos:

- 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 y con ello la 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) y cobalto (II) en soluciones multicomponentes con carbón activado de conchas de coco, producido en el “Establecimiento Carbón Activado” UEB PROVARI, Guantánamo.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación se presentan los principales materiales, métodos, procedimientos y técnicas utilizadas para el cumplimiento de los objetivos de la investigación, además se relacionan las metodologías para el análisis de los resultados.

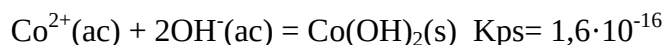
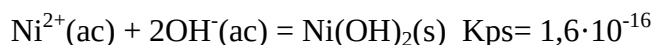
2.1 Materiales, reactivos, utensilios y equipos empleados

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

2.1.1 Materiales

Soluciones multicomponentes

El estudio de equilibrio de adsorción se realizó utilizando soluciones multicomponentes con características similares a las del licor ácido residual de la industria del níquel (tabla 2.1), las cuales se elaboraron a pH de 1,25 y 6,9 unidades, para evaluar el efecto de esta variable (entre la zona ácida y neutra) durante el proceso de adsorción. El valor mínimo de pH se escogió teniendo en cuenta las características del licor residual y el máximo para garantizar que las especies de interés se encuentren en forma iónica o hidroxocomplejos, pues a un valor ligeramente superior comienza la precipitación de hidróxido poco soluble según los siguientes equilibrios a 298 K (Colectivo de autores 1977).



También podemos apreciar otras especies como:

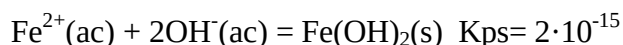
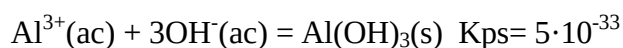
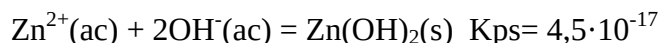
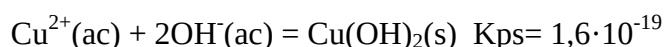


Tabla 2.1 Concentración de las especies iónicas presentes en la solución

Especies iónicas	Ni (II)	Co (II)	Cu (II)	Zn (II)	Al (III)	Cr (III)	Fe (II)
Concentración (mg/L)	30	5	20	1	3500	30	1200

Se debe garantizar que las especies de interés níquel (II) y cobalto (II) no precipiten a los pH de 1,25 y 6,9 unidades, para ello se determinaron los valores de pH teórico de precipitación (tabla 2.2).

Tabla 2.2 pH de precipitación teórico de las especies presentes en la solución

Especies iónicas	Ni (II)	Co (II)	Cu (II)	Zn (II)	Al (III)	Cr (III)	Fe (II)
pH teórico de precipitación (unidades)	7,75	8,23	6,14	7,87	3,53	4,69	2,15

Procedimiento para preparar las soluciones multicomponentes

1. Pesar las cantidades establecidas de cada uno de los reactivos para garantizar la concentración deseada.
2. Diluir con agua destilada hasta la completa disolución de cada uno de los reactivos.
3. En caso necesario ajustar el pH con solución de ácido sulfúrico de 1 mol/L.
4. Transferir a un matraz de 1000 ml y enrasar.

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 2.3 que se presenta a continuación.

Tabla 2.3 Características del carbón activado de conchas de coco

Análisis	Rango	Norma
Resistencia a la abrasión (%)	90 – 95	NC. Método de ensayo CA.
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 ³)	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.

2.1.2 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 (1 mol/L).
- ❖ Ácido clorhídrico concentrado.
- ❖ Ácido clorhídrico (0,05 mol/L).
- ❖ Ácido clorhídrico (0,1 mol/L).

- ❖ Solución de cloruro de sodio (0,05 mol/L).
- ❖ Solución de ácido nítrico (2 mol/L).
- ❖ Sulfato de níquel hidratado (0,03 g/L)
- ❖ Sulfato de aluminio hidratado (3,5 g/L)
- ❖ Sulfato de cinc hidratado (0,001 g/L)
- ❖ Sulfato de hierro hidratado (1,2 g/L)
- ❖ Sulfato de cobre hidratado (0,02 g/L)
- ❖ Sulfato de cromo hidratado (0,30 g/L)
- ❖ Sulfato de cobalto hidratado (0,005 g/L)

2.1.3 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, luego se desarrollaron las pruebas de equilibrio de adsorción en soluciones multicomponentes.

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, fueron escogidos el ácido nítrico y el hidróxido de sodio 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, 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 o hidróxido existente en el mismo. La codificación de los adsorbentes obtenidos se relaciona en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Codificación de los carbones activados

Carbón Activado	Codificación
Carbón activado granular de conchas de coco sin modificar	CAG
Carbón activado granular tratado con ácido nítrico de 2 mol/L	CAG1
Carbón activado granular tratado con hidróxido de sodio de 1 mol/L	CAG2
Carbón activado granular tratado con ácido nítrico de 2 mol/L y luego con hidróxido de sodio 1 mol/L	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 –3 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: $(12693C_1 - 279,246C_2V)$

C₁: concentración de solución de yodo, mol/L.

C₂: concentración del tiosulfato de sodio, mol/L.

V₁: 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 (NaHCO_3), carbonato de sodio (Na_2CO_3) e hidróxido de sodio (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 (HCl) de 0,05 mol/L. Se asume que el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactonas y fenólicos, el Na_2CO_3 los carboxílicos y las lactonas y el 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, $\text{mmol}_{\text{equiv}}/\text{g}$.

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:

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

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 (CO₂), 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.

*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_{ZCO})

La determinación del pH_{ZCO} 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_{ZCO} 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:

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

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.

V : volumen de solución, L.

Pruebas de equilibrio de adsorción

Las pruebas de equilibrio de adsorción en soluciones modeladas multicomponentes se desarrollaron a valores de pH de 1,25 y 6,9 unidades, para evaluar la influencia de este factor en la capacidad y mecanismo de adsorción de los diferentes carbones activados. La temperatura del sistema se mantuvo a condiciones ambiente, la velocidad de agitación en 300 rpm y se empleó 0,5 g de adsorbente. Para el desarrollo de las pruebas experimentales se siguió el siguiente procedimiento:

1. Pesar 0,5 g de adsorbente y colocarlo en un beaker.
2. Añadir 50 ml de la solución multicomponente.
3. Colocar el beaker en el agitador magnético conteniendo el magneto y dejar en agitación durante 6 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 y

capacidad de adsorción (PA y Qe) para cada especie metálica fueron determinados a partir de las siguientes ecuaciones:

$$Q_e = \left[\frac{C_i - C_e}{m} \right] V \dots\dots\dots 2.11$$

$$PA = \frac{C_i - C_e}{C_i} 100 \dots\dots\dots 2.12$$

Donde:

Ci: concentración inicial de adsorbato, mg/L.

Ce: concentración en equilibrio de adsorbato, mg/L.

V: volumen de la solución, L.

m: masa de adsorbente, g.

Qe: capacidad de adsorción, mg/g.

PA: porcentaje de adsorción, %.

A continuación en la tabla 2.5 se muestra la matriz experimental utilizada durante las pruebas de adsorción.

Tabla 2.5 Matriz experimental

Carbón Activado	Variable pH (codificada)		Variable pH (unidades)	
CAG	-	+	1,25	6,9
CAG1	-	+	1,25	6,9
CAG2	-	+	1,25	6,9
CAG3	-	+	1,25	6,9

2.2.3 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 las soluciones multicomponentes.

2.2.3.1 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.

2.2.3.2 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

- El efecto de la modificación química con soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio sobre las características fisicoquímicas de los materiales adsorbentes se realiza mediante ensayos químicos, físicos y fisicoquímicos.
- 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) y cobalto (II) contenidos en la solución multicomponente, se realiza mediante un diseño experimental comparativo simple (tradicional) para cada tipo de carbón activado a pH de 1,25 y 6,9 unidades.

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este 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 e hidróxido de sodio 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 3 g para: CAG , CAG1 y 2,5 g para: CAG2 y CAG3.

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

Tipo de carbón	Índice de yodo (mg/g)	Índice de azul de metileno (ml)
CAG	396,98	49
CAG1	315,15	42,5
CAG2	290,73	40
CAG3	312,94	41

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 azul de metileno (Ia) y de yodo (In) luego de ser sometidos a la modificación química. En este caso se toma el Ia y In del carbón granular de conchas de

coco sin modificar (CAG) como el cien por ciento del valor original, observándose la reducción del índice a consecuencia de la modificación.

El tratamiento con hidróxido de sodio es el que produce la mayor disminución en el área superficial con 290,729 mg/g para el In y 40 ml para el Ia; seguido por el tratamiento con ácido nítrico – hidróxido de sodio con 312,944 mg/g para el In y 41 ml para el Ia y por último el tratamiento con ácido nítrico con 315,149 mg/g para In y 42,5 ml para Ia.

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	79,39	86,73
CAG2	73,24	81,63
CAG3	78,83	83,67

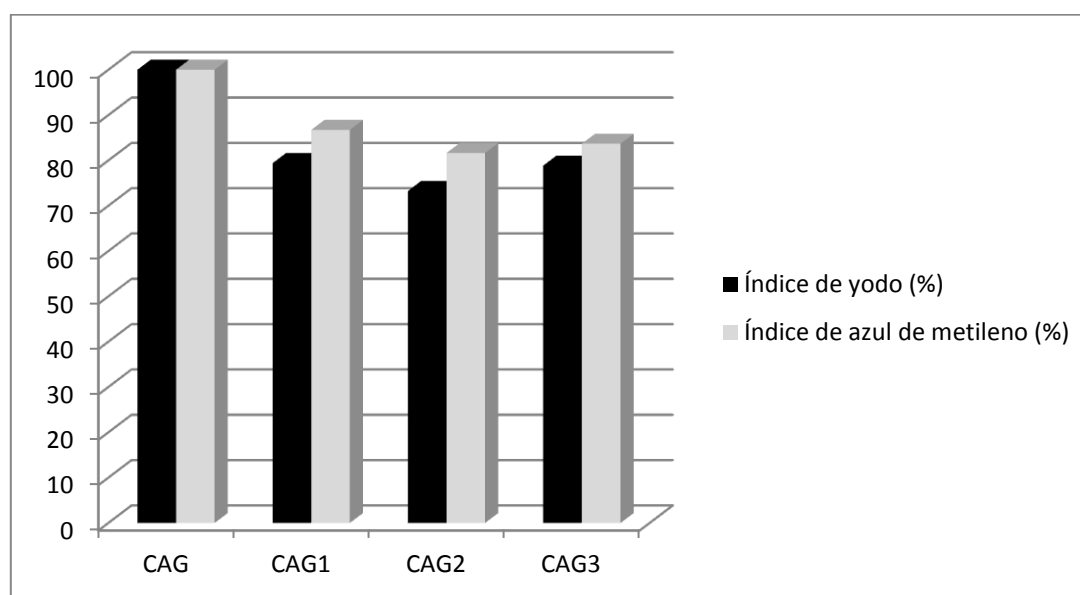


Gráfico 3.1 Disminución del área superficial de los carbones activados.

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 los tratamientos con ácido nítrico e hidróxido de sodio y su comparación con respecto al carbón activado sin modificar químicamente.

3.1.2.1 Resultados de los contenidos de grupos ácidos superficiales

En la tabla 3.3 y el gráfico 3.2 se relaciona el contenido de grupos ácidos totales conformados por grupos carboxílicos, lactonas y fenólicos, determinados mediante la titulación de Bohem. Como se observa, los grupos superficiales de carácter ácido se incrementan producto a los tratamientos químicos en el siguiente orden: CAG3 (tratado con ácido nítrico e hidróxido de sodio), CAG1 (tratado con ácido nítrico), CAG2 (tratado con hidróxido de sodio), CAG (sin modificar), variando desde un valor inicial de 0,05 mmol_{equiv}/g hasta 1,339 mmol_{equiv}/g. 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.

En el caso de los grupos carboxílicos que son los predominantes, se encuentran en mayor proporción en el CAG1 (tratado con ácido nítrico) con 0,76 mmol_{equiv}/g, después en el CAG3 (tratado con ácido nítrico e hidróxido de sodio) con 0,60 mmol_{equiv}/g y en el caso del CAG2 (tratado con hidróxido de sodio) con 0,30 mmol_{equiv}/g.

Los grupos lactonas se encuentran mayoritariamente en el CAG3 con 0,523 mmol_{equiv}/g, seguido por el CAG1 con 0,023 mmol_{equiv}/g y después el CAG2 con 0,09 mmol_{equiv}/g.

Los grupos fenólicos se encuentran en mayor medida en el CAG3 0,216 mmol_{equiv}/g, seguido del CAG2 y CAG1 con 0,163 y 0,109 mmol_{equiv}/g respectivamente.

Tabla 3.3 Contenido de grupos ácidos superficiales

Tipos de carbón	Grupos carboxílicos (mmol _{equiv} /g)	Grupos lactonas (mmol _{equiv} /g)	Grupos fenólicos (mmol _{equiv} /g)	Grupos ácidos totales (mmol _{equiv} /g)
CAG	-	-	-	0,050
CAG1	0,76	0,023	0,109	0,893
CAG2	0,30	0,090	0,163	0,553
CAG3	0,60	0,523	0,216	1,339

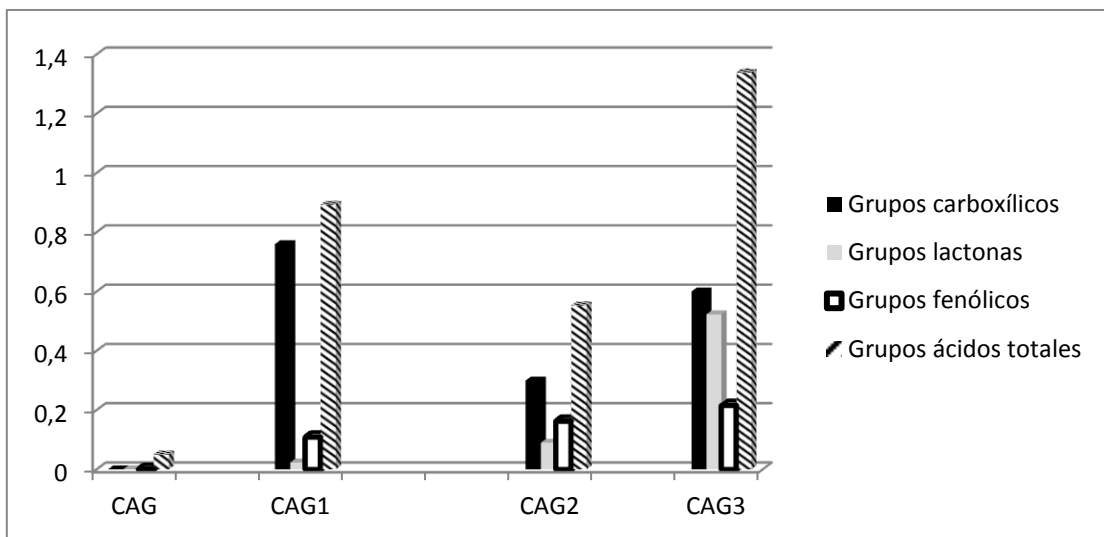


Grafico 3.2 Grupos superficiales en los carbones activados.

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

En la tabla 3.4 y el gráfico 3.3 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 3.4 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	17,53	11,44	4,92	83,64
CAG2	19,58	12,95	1,20	84,29
CAG3	21,32	14,51	4,23	82,82

Es posible observar un aumento de la humedad de los carbones activados durante el tratamiento con las soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio, alcanzándose el máximo valor (21,32 %) para el CAG3 (tratado con ácido nítrico – hidróxido de sodio), 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.

Este carbón también es el que presenta el mayor contenido de compuestos volátiles con 14,51 %, mientras que el CAG2 (tratado con hidróxido de sodio) y CAG1 (tratado con ácido nítrico) presentan 12,95 y 11,44 % respectivamente. El contenido de carbono fijo de todos los carbones se encuentra entre 80 – 84 %, obteniéndose la mayor cantidad para el CAG2 con 84,29 %, seguido del CAG1 83,64 % y por último CAG3 con 82,82%.

En cuanto al contenido de cenizas (característica no deseada en el material) los tratamientos químicos originan en todos los casos una disminución de su valor, el menor contenido se alcanza cuando se trata el carbón activado con hidróxido de sodio, obteniéndose una reducción de un 18,04 % con respecto al material inicial. Estos resultados se deben fundamentalmente a los procesos de lavado a los que fueron sometidos los carbones para la eliminación del exceso de agente oxidante.

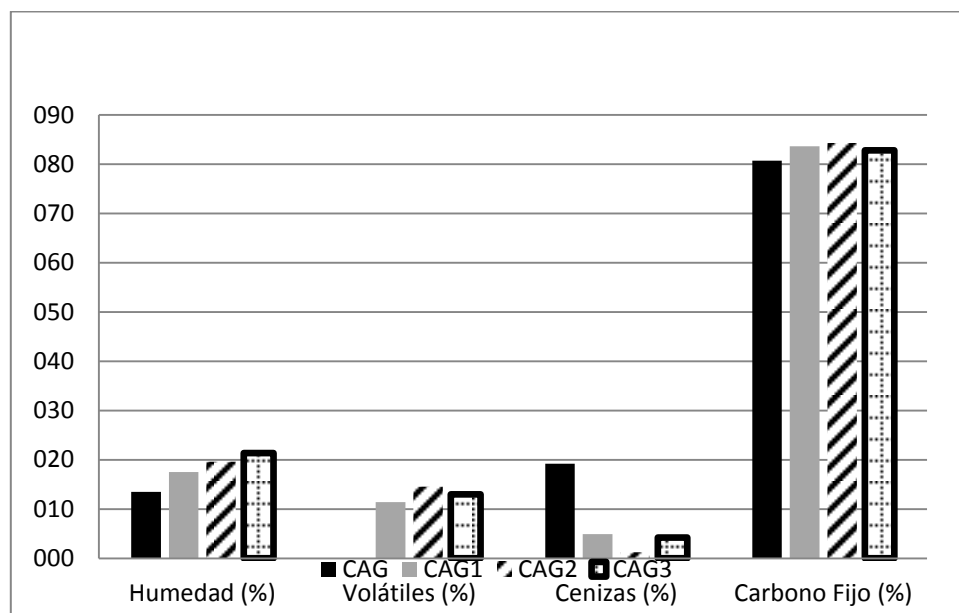


Gráfico 3.3 Contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbono fijo.

Al relacionar los por cientos de cenizas, volátiles, carbono fijo y humedad presentes en los carbones modificados químicamente con la cantidad de grupos ácidos totales (gráficos 3.4 – 3.7) es notable que los tratamientos químicos provocan un aumento de los grupos ácidos totales, la humedad, contenido de volátiles y carbono fijo mientras se reduce el contenido de cenizas, por ello los carbones: CAG1, CAG2, CAG3 presentan mejores condiciones

para la adsorción de especies químicas contenidas en soluciones acuosas al ser más puros y presentar mayor hidrofiliidad.

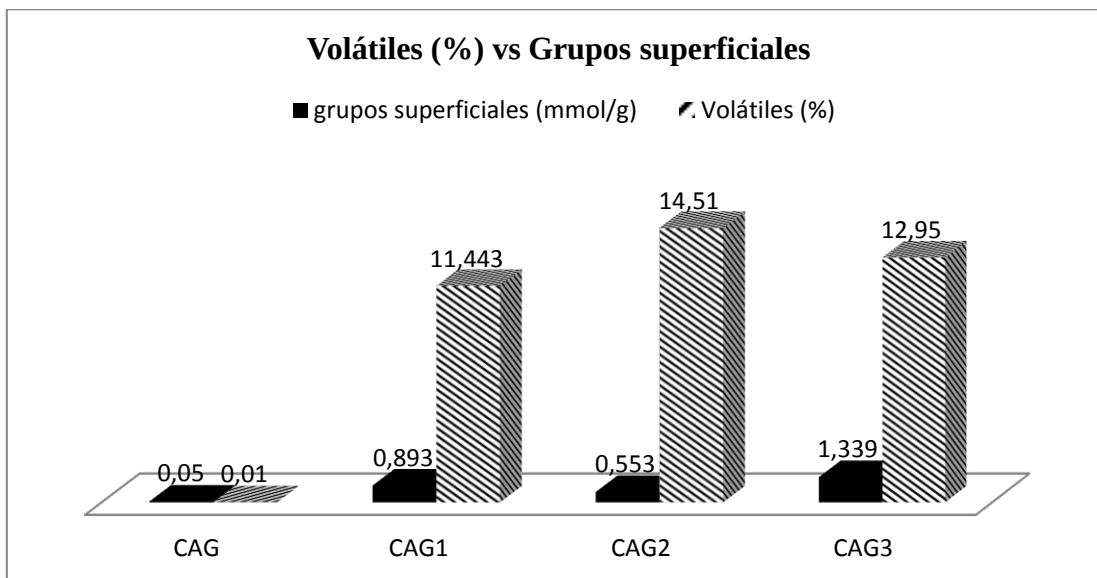


Gráfico 3.4 Variación en el contenidos de volátiles (%) según los grupos ácidos creados en la superficie.

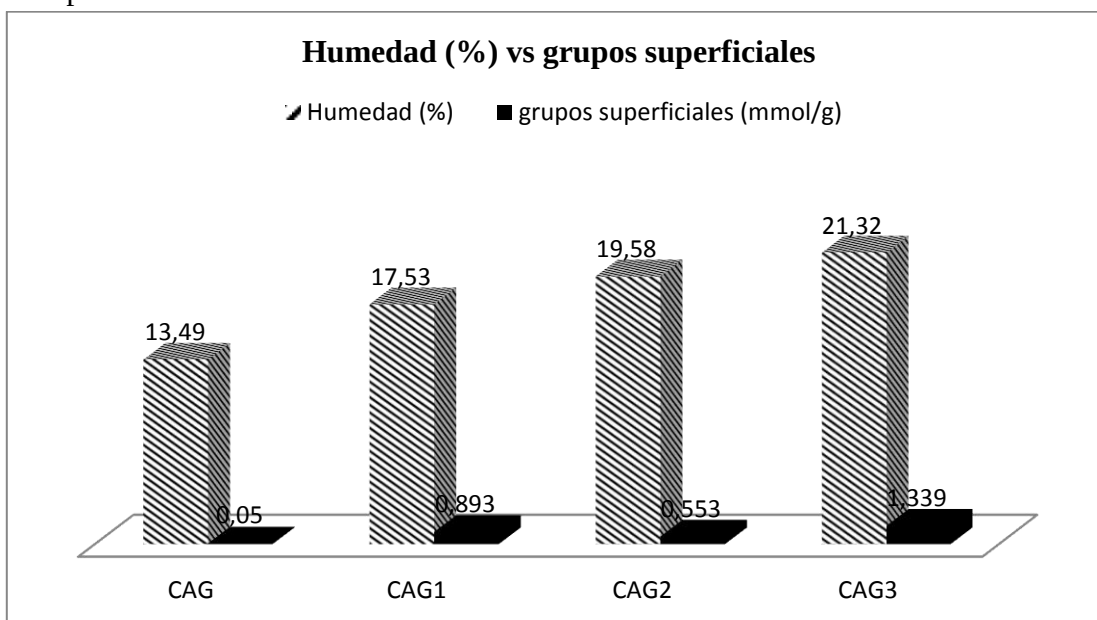


Gráfico 3.5 Variación en el contenido humedad (%) según los grupos ácidos creados en la superficie.

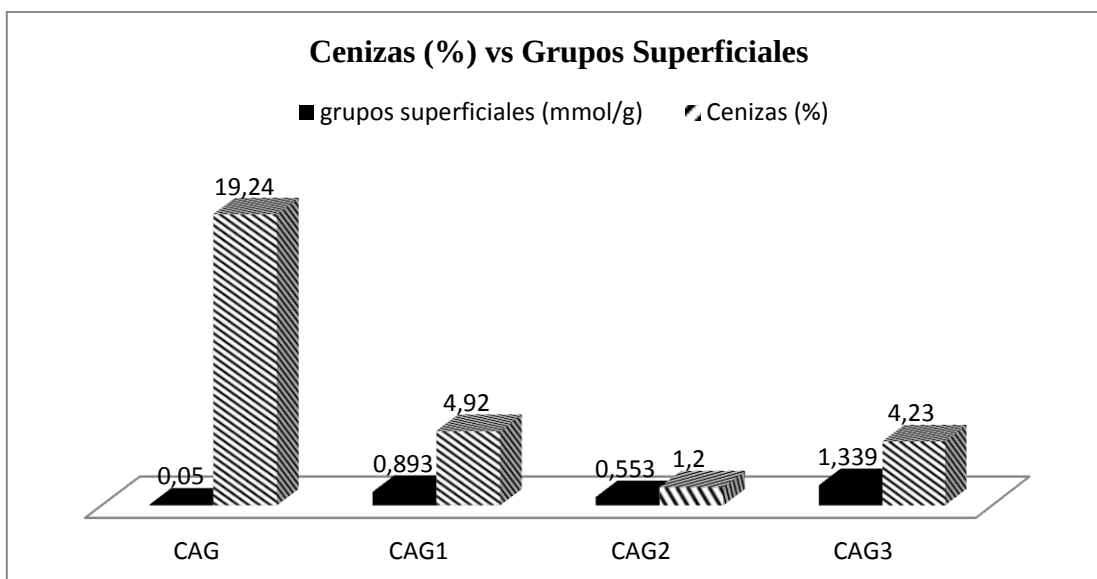


Gráfico 3.6 Variación en el contenido de cenizas (%) según los grupos ácidos creados en la superficie.

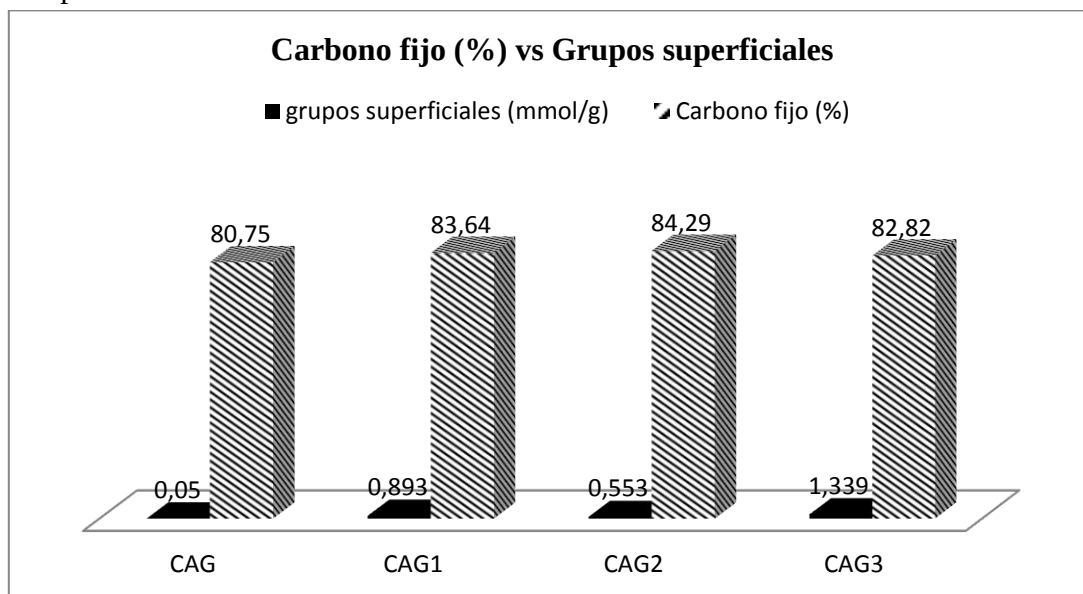


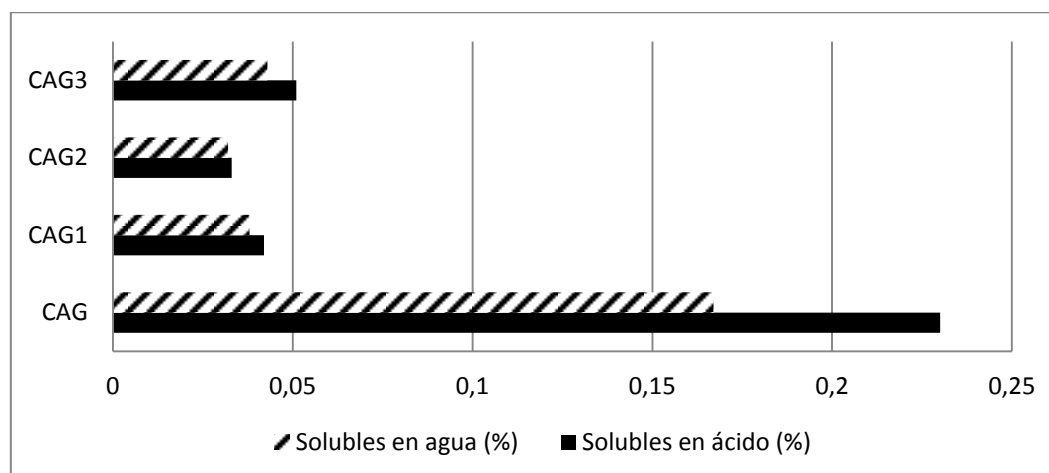
Gráfico 3.7 Variación en el contenido de carbono fijo (%) según los grupos ácidos creados en la superficie.

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 hidróxido de sodio (CAG2) siendo de 0,033 % y 0,032 % para el contenido de solubles en ácido y en agua respectivamente y los mayores valores de solubilidad se

En el gráfico 3.8 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.

Tipo de carbón	Solubles en agua (%)	Solubles en ácido (%)
CAG	0,167	0,230
CAG1	0,038	0,042
CAG2	0,032	0,033
CAG3	0,043	0,051



En el gráfico 3.9 se observa la variación del pH del carbón activado de conchas de coco luego de ser sometido a los diferentes tratamientos químicos. La muestra original (CAG) posee un carácter básico con un pH de 10 unidades y el caso de los carbones CAG1

(tratado con ácido nítrico), CAG2 (tratado con hidróxido de sodio) y CAG3 (tratado con ácido nítrico e hidróxido de sodio) el pH es de 3,33, 8,02 y 6,53 unidades respectivamente.

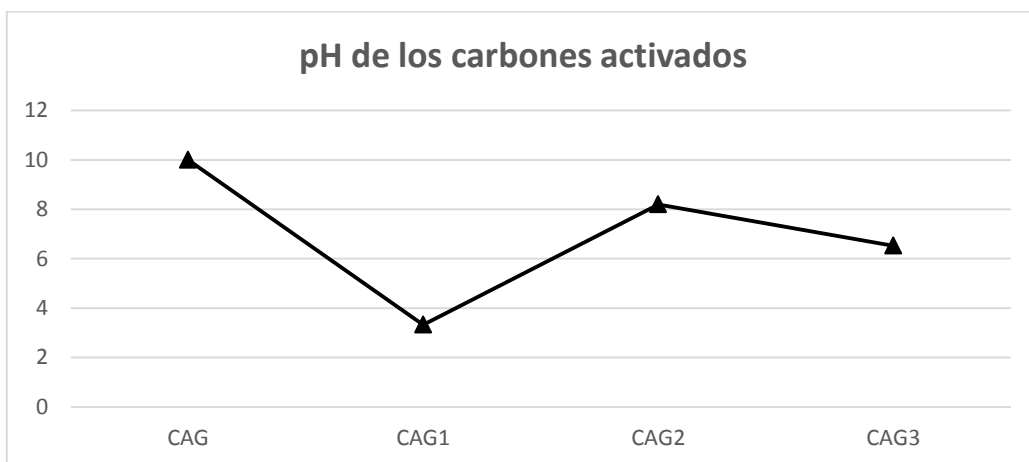


Gráfico 3.9 pH de los carbones activados.

En el gráfico 3.10 se muestra que al comparar la cantidad de grupos ácidos creados en el proceso de oxidación con el valor de pH obtenido para cada tipo de material adsorbente, a medida que se incrementan los grupos ácidos superficiales se origina una disminución del pH, excepto para el CAG3 en cual el tratamiento con hidróxido de sodio seguido del ácido nítrico conduce a la neutralización de la acidez superficial.

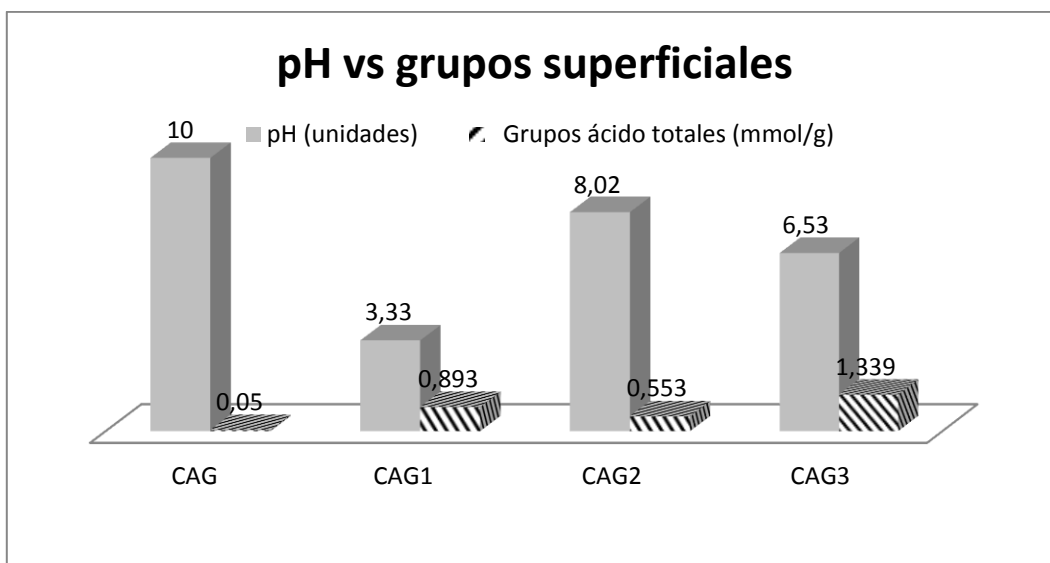


Gráfico 3.10 Variación del pH de los carbones según los grupos ácidos creados en la superficie.

3.1.2.5 Resultados del pH en el punto de carga cero (pH_{ZCO}) 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 (unidades)	pH final (unidades)			
		CAG	CAG1	CAG2	CAG3
1	1,85	3,1	1,97	1,92	1,90
2	3,29	5,0	5,64	3,90	4,85
3	9,15	6,6	7,46	6,95	7,38
4	9,83	7,9	8,86	9,04	9,2

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. Es notable que de forma general que ocurre un descenso del pH en el punto de carga cero causado por el incremento de los grupos ácidos superficiales, excepto para el CAG3 donde el tratamiento con hidróxido de sodio seguido del ácido nítrico provoca la disminución de la acidez superficial. Estos resultados se observan en los gráficos del 3.11 al 3.14, para el CAG (sin modificar) el pH en el punto de carga cero es 6,5 unidades, para CAG1 (tratado con ácido nítrico), CAG2 (tratado con hidróxido de sodio) y CAG3 (tratado con ácido nítrico e hidróxido de sodio) es de 5,6; 3,9 y 4,8 unidades respectivamente.

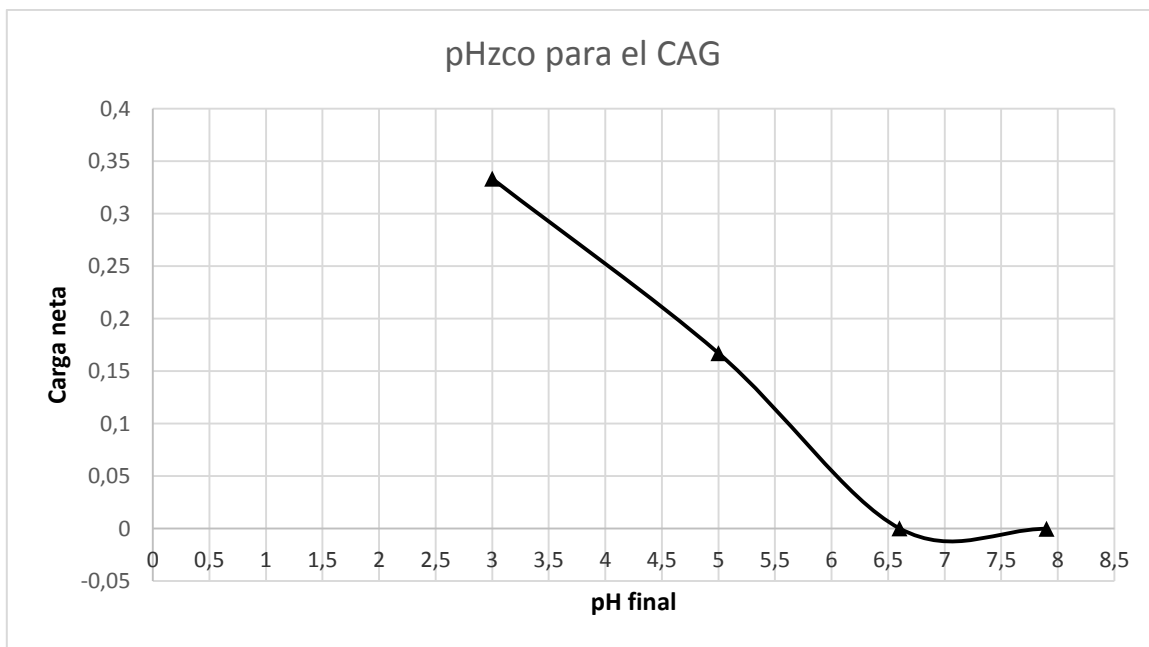


Gráfico 3.11 pH en el punto de carga cero del CAG.

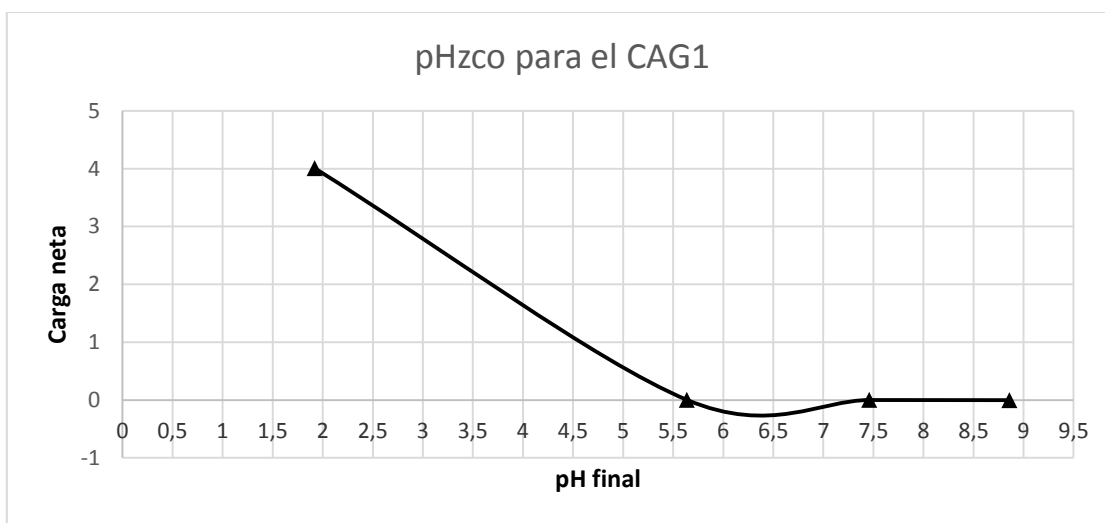


Gráfico 3.12 pH en el punto de carga cero del CAG1.

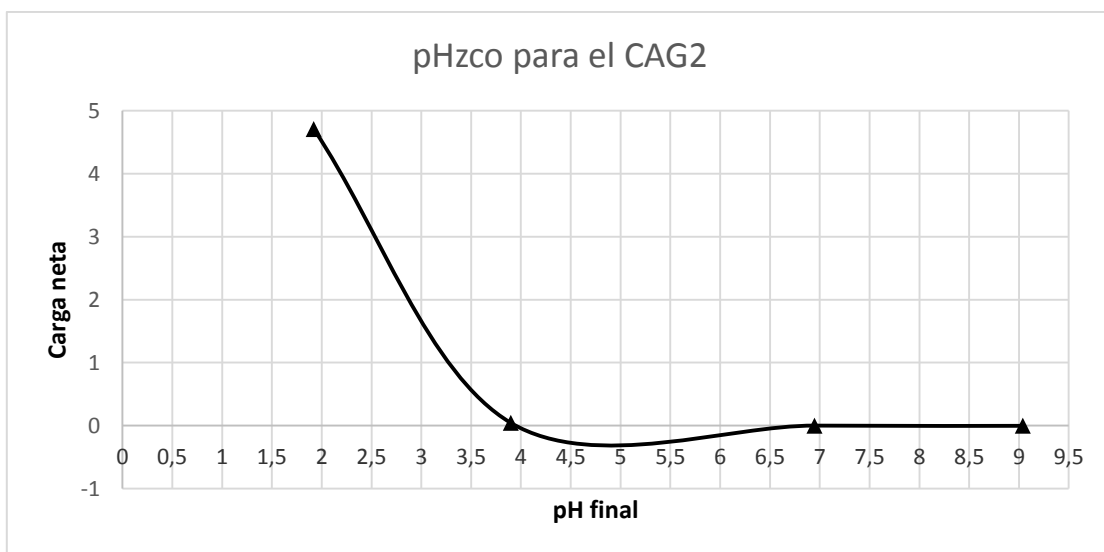


Gráfico 3.13 pH en el punto de carga cero del CAG2.

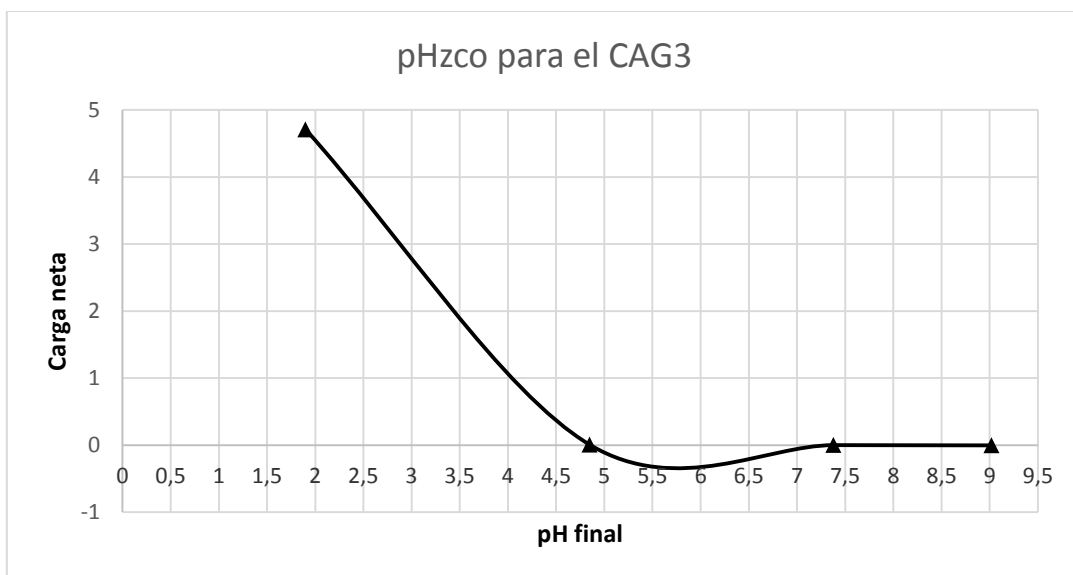


Gráfico 3.14 pH en el punto de carga cero del CAG3.

3.2 Resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción

Los resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción desarrolladas en soluciones multicomponentes para los iones de níquel (II) y cobalto (II) a pH de 1,25 y 6,9 unidades para los diferentes tipos de carbones se muestran en las tablas 3.7 y 3.8. El resto de las especies iónicas adsorbidas se encuentran citadas en el anexo 2.

Tabla 3.7 Resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción a pH de 1,25 unidades

Muestras	pH final (unidades)	Concentración en equilibrio de Ni (II) (mg/L)	Concentración en equilibrio de Co (II) (mg/L)	Por ciento de adsorción de Ni (II) (%)	Por ciento de adsorción de Co (II) (%)
CAG	0,42	17,487	3,045	41,72	39,10
CAG1	0,45	3,482	0,797	88,39	84,06
CAG2	0,45	8,84	1,838	70,53	63,24
CAG3	0,44	1,467	0,448	95,11	91,04

Tabla 3.8 Resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción a pH de 6,9 unidades

Muestras	pH final (unidades)	Concentración en equilibrio de Ni (II) (mg/L)	Concentración en equilibrio de Co (II) (mg/L)	Por ciento de adsorción de Ni (II) (%)	Por ciento de adsorción de Co (II) (%)
CAG	3,30	15,426	2,554	48,58	48,92
CAG1	2,90	2,408	0,365	91,97	92,70
CAG2	3,40	4,179	0,522	86,07	89,56
CAG3	3,25	1,192	0,116	96,03	97,68

Los porcentajes de adsorción de las especies de interés a pH de la solución de 1,25 unidades varían entre 41,72 – 95,11 % para el níquel (II) y entre 39,10 – 91,04 % para el cobalto (II), siendo el CAG3 (tratado con ácido nítrico e hidróxido de sodio) quien presenta los mayores por cientos con 95,11 y 91,04 % de adsorción de iones de níquel (II)

y cobalto (II), seguido por CAG1(tratado con ácido nítrico) con 88,39 y 84,06%, después el CAG2 (tratado con hidróxido de sodio) con 70,53 y 63,24 % y por último el CAG (sin modificar) con 41,52 y 39,10 %.

En el caso de los porcentajes de adsorción de las especies de níquel (II) y cobalto (II) a pH de la solución de 6,9 unidades se observa un incremento de los mismos en relación a los obtenidos cuando el pH de la solución es de 1,25 unidades, debido a que a estas condiciones el pH de la solución es mayor que el pH en el punto de carga cero de los carbones, quedando su superficie cargada negativamente y pudiendo ejercer atracciones electrostáticas sobre los cationes presentes, además la concentración de iones hidronio que pudieran competir por los sitios activos del material adsorbente es menor. Los porcentajes de remoción varían entre 48,58 - 96,03 % para los iones de níquel (II) y entre 48,92 y 97,68 % para el cobalto (II), el CAG3 presenta los mayores índices de remoción entre 96,03 y 97,68 %, seguido del el CAG1 con 91,97 y 92,70 %, luego CAG2 con 86,07 y 89,59 % y por último el CAG con 48,58 y 48,92 %.

A ambos valores de pH inicial de la solución el CAG3 (tratado con ácido nítrico e hidróxido de sodio) obtuvo mejores resultados en los porcentajes de adsorción de iones níquel (II) y cobalto (II), seguido del carbón tratado con ácido nítrico (CAG1), luego el tratado con hidróxido de sodio (CAG2) y por último el CAG sin modificar. Se observa una correspondencia entre el contenido de grupos ácidos superficiales y los porcentajes de remoción alcanzados para las especies de níquel (II) y cobalto (II) (gráficos 3.15 y 3.16), demostrándose que el incremento de estos grupos originan interacciones específicas con los cationes de níquel (II) y cobalto (II) que provocan el aumento de la remoción de las especies, siendo el CAG3 el de mayor contenido de grupos ácidos y el más hidrofílico, características que le confieren mayores potencialidades para la remoción de cationes presentes en soluciones acuosas.

En el caso del CAG2 no se observa esta correspondencia, lo que se atribuye a que el tratamiento con hidróxido de sodio provocó la mayor disminución en los índices de yodo y azul de metileno, siendo este carbón el de menor área superficial, por tanto a pesar de tener mayor contenido de grupos ácidos que el CAG1 posee menos poros donde pudieran adsorberse los cationes de níquel (II) y cobalto (II).

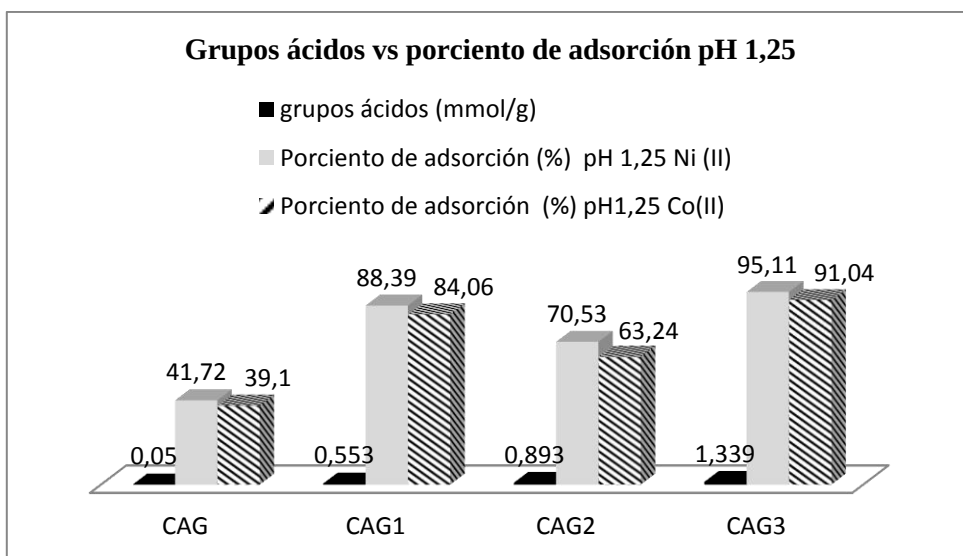


Gráfico 3.15 Variación de los porcentos de adsorción de iones de Ni (II) y Co (II) a pH de 1,25 unidades según los grupos ácidos totales.

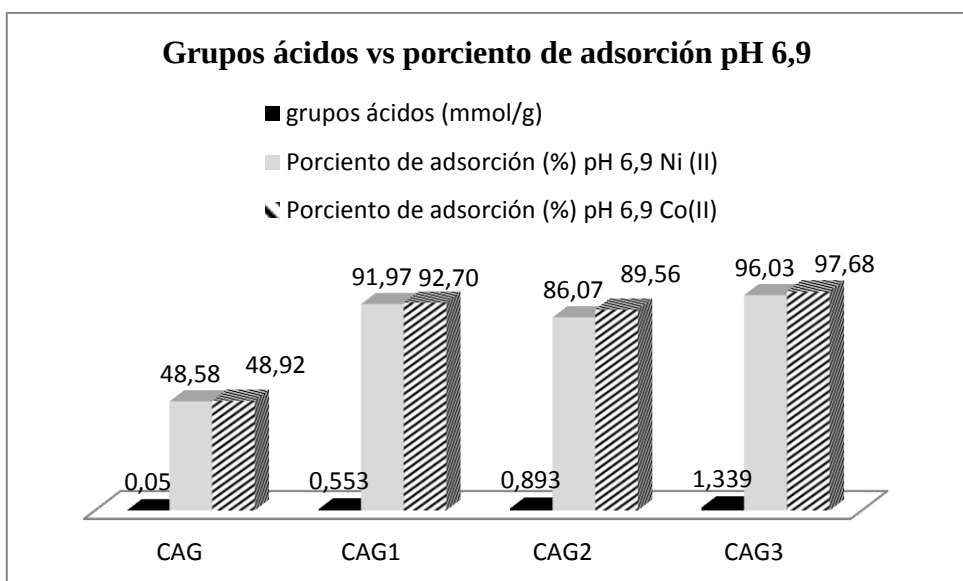


Gráfico 3.16 Variación de los porcentos de adsorción de iones de Ni (II) y Co (II) a pH de 6,9 unidades según los grupos ácidos totales.

Como se muestra en la tabla 3.9, los valores de capacidad de remoción logran un crecimiento más pronunciado a pH de la solución de 6,9 unidades, variando entre 1,25 y 2,88 mg/g para los iones níquel (II) y entre 0,20 y 0,49 mg/g para los iones cobalto (II) (ver gráficos 3.17 y 3.18).

Tabla 3.9 Resultados de las pruebas de equilibrio en la capacidad de adsorción (Q_e) a pH de 1,25 y 6,9 unidades

Tipos de carbones	Q_e (mg/g) Ni (II) a pH de 1,25 unidades	Q_e (mg/g) Co (II) a pH de 1,25 unidades	Q_e (mg/g) Ni (II) a pH de 6,9 unidades	Q_e (mg/g) Co (II) a pH de 6,9 unidades
CAG	1,25	0,20	1,46	0,24
CAG1	2,64	0,42	2,76	0,46
CAG2	2,12	0,32	2,58	0,45
CAG3	2,85	0,46	2,88	0,49

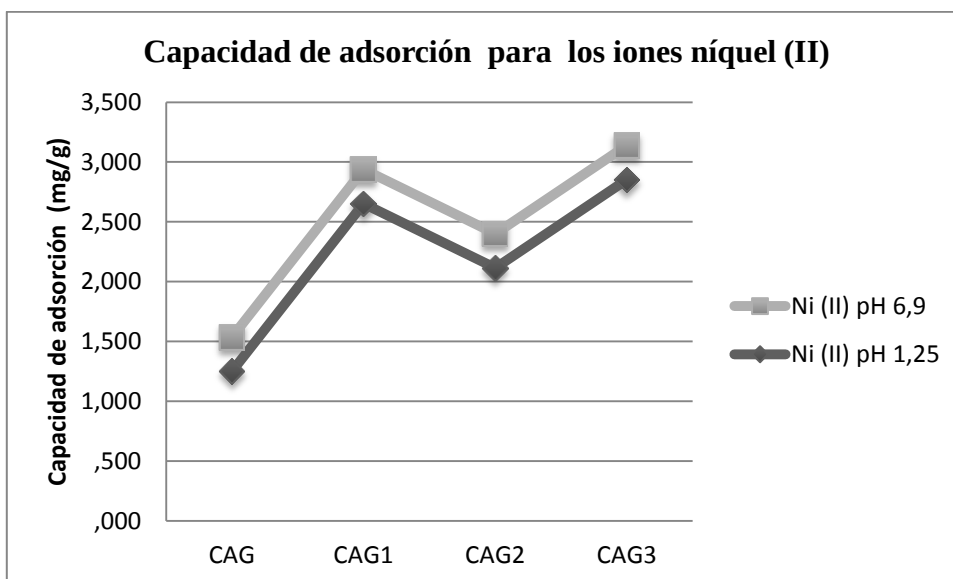


Grafico 3.17 Capacidad de adsorción de los iones níquel (II) a pH de 1,25 y 6,9 unidades.

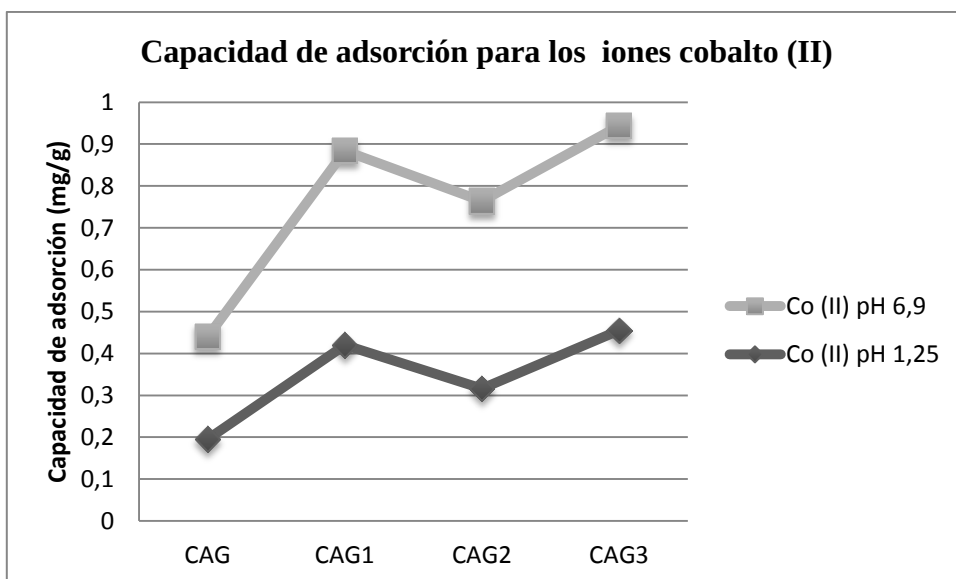


Grafico 3.18 Capacidad de adsorción de los iones cobalto (II) a pH de 1,25 y 6,9 unidades. El aumento en la capacidad de remoción está relacionada con la cantidad de grupos ácidos totales en la superficie del carbón excepto para el CAG2, como se muestra en los gráficos 3.19 y 3.20, donde el CAG3 (tratado con ácido nítrico – hidróxido de sodio) presenta el mayor capacidad de remoción de 2,88 mg/g para los iones de níquel (II) y de 0,49 mg/g para el cobalto (II) a pH 6,9 unidades junto a la mayor cantidad de grupos ácidos totales en su superficie (1,339 mmol/g). Estos resultados están en correspondencia con los porcentajes de remoción obtenidos.

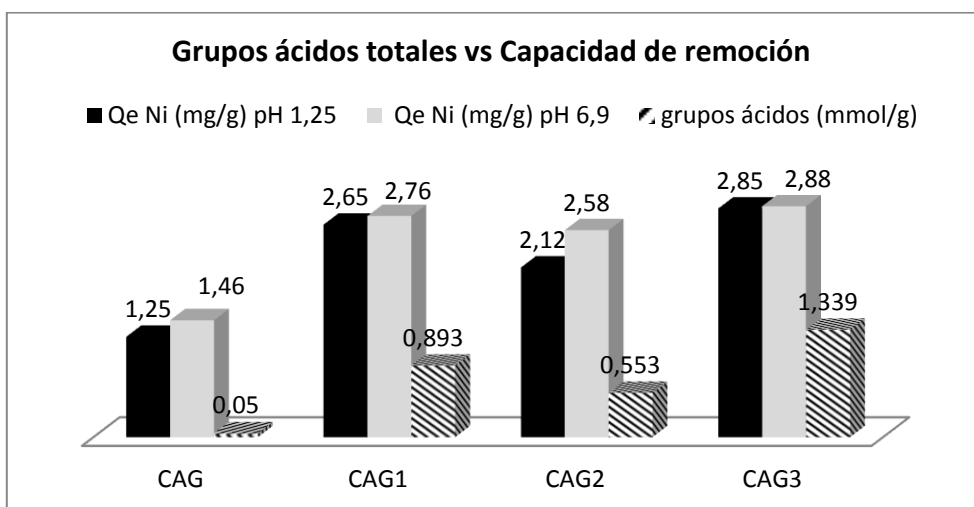


Grafico 3.19 Variación en la capacidad de remoción según los grupos ácidos totales para los iones Ni (II).

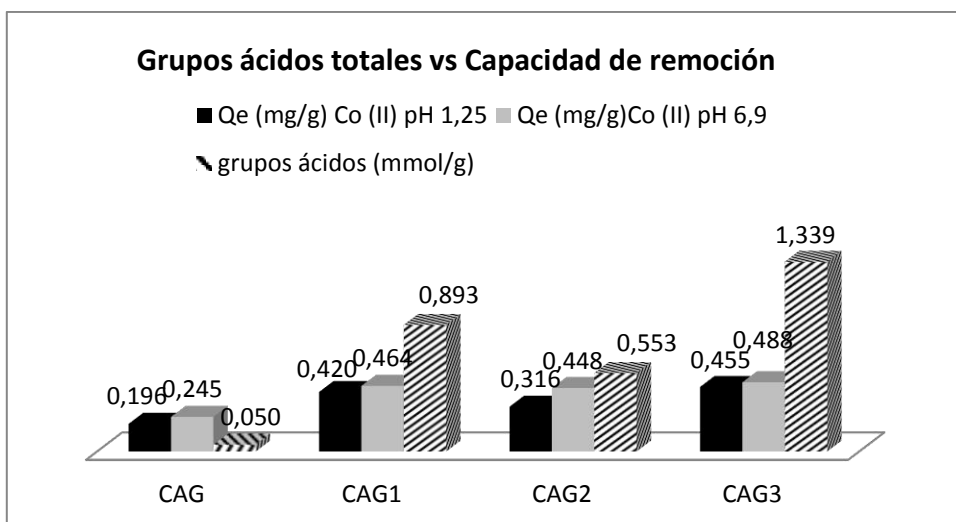
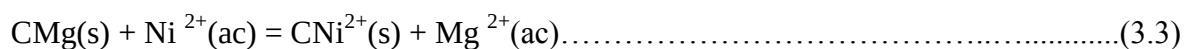


Grafico 3.20 Variación en la capacidad de remoción según los grupos ácidos totales para los iones Co (II).

Luego de finalizar el proceso de adsorción el aumento en la solución de iones potasio (I), magnesio (II) y sodio (I) (solamente para CAG2), que se muestran en el anexo 2, indica la existencia de un mecanismo de intercambio iónico de los elementos contenidos en la matriz del carbón por los iones de níquel (II) y cobalto (II), estos procesos pueden representarse mediante las siguientes reacciones (donde C representa la matriz del carbón):



En el caso del CAG2 (tratado con hidróxido de sodio):



El intercambio iónico con las especies de potasio (I) y sodio (I) es más intenso para el CAG (sin modificar) a ambos valores de pH de la solución (ver anexo 2), sin embargo no es con este material adsorbente que se alcanzan los mayores valores de remoción y capacidad de adsorción de los cationes de níquel (II) y cobalto (II), lo que demuestra que este no es el mecanismo de adsorción de mayor influencia para las especies de interés.

La reducción del pH de la solución está asociada a la ionización parcial de los grupos ácidos débiles, que quedan cargados negativamente y ejercen atracciones sobre los cationes de níquel (II) y cobalto (II).

Las reacciones producidas se reflejan a continuación:



Donde A representan los grupos ácidos superficiales presentes en la matriz de carbón y n el número de grupos ácidos ionizados.

En la tabla 3.10 se muestra el orden de selectividad a ambos valores de pH de la solución. El orden de selectividad prácticamente no varía a ambos valores de pH, solamente a pH de la solución es 1,25 unidades es más selectivo para el níquel (II) mientras que a pH de 6,9 unidades lo es más para el cobalto (II); las especies de aluminio (III) y cromo (III) son las más afines a los materiales adsorbentes, mientras que el cobre (II), hierro (II), zinc (II) son las menos adsorbidas.

Tabla 3.10 Orden de selectividad de los carbones a los iones presentes en la solución.

pH inicial de la solución (unidades)	Orden de selectividad
1,25	Al (III) >Cr (III) > Ni (II) > Co (II) > Cu (II) > Fe(II) >Zn (II)
6,90	Al (III) >Cr (III) >Co (II) > Ni (II) > Cu (II) >Fe(II) > Zn (II)

Si las atracciones electrostáticas que son directamente proporcional al producto de las cargas puntuales fuesen el mecanismo fundamental del proceso a valores de pH de la solución de 1,25 unidades la superficie de carbón queda cargada positivamente (pues este valor es menor que el pH en el punto de carga cero determinado) ejerciendo fuerzas de repulsión que serían más intensas para los cationes de aluminio (III) y cromo (III), sin

embargo en ambas condiciones estas son las especies más afines, los resultados indican que el posible mecanismo fundamental del proceso de adsorción de los iones de níquel (II) y cobalto (II) está determinado por las interacciones específicas con los grupos de carácter ácido.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3

- 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 cientos de remoción del níquel (II) y cobalto (II) producto a la creación de interacciones específicas con el material adsorbente.
- El posible mecanismo de adsorción de los iones de níquel (II) y cobalto (II) está determinado fundamentalmente por las interacciones específicas con los grupos superficiales ácidos, sin embargo también se observa el intercambio iónico con las especies de potasio (I), magnesio (I) y sodio (I).

CONCLUSIONES

- El tratamiento del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio incrementa los grupos superficiales ácidos existentes en la superficie de material adsorbente, 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) y cobalto (II). Los mayores porcentajes de adsorción se obtienen para el carbón tratado con ácido nítrico e hidróxido de sodio (CAG3) con un 95,11 % de níquel (II) y un 91,04 % de cobalto (II) a pH de 1,25 y a pH de 6,9 unidades 96,03 y 97,68 % de níquel (II) y cobalto (II) respectivamente. Sin embargo estos tratamientos no incrementan la selectividad del material adsorbente por estas especies químicas.
- El posible mecanismo de adsorción de los iones de níquel (II) y cobalto (II) está determinado fundamentalmente por las interacciones específicas con los grupos superficiales ácidos.

RECOMENDACIONES

- 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.
- Determinar las características del proceso de adsorción y realizar pruebas experimentales variando la temperatura y la masa de carbón.

BIBLIOGRAFÍA

1. BOEHM H. P. et. al. "Surface Oxides of Carbon." *Angewandte Chemie International Edition in English* [Documento online] 1964, vol. 3, no. 10, pp. 669–677. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.196406691/abstract;jsessionid=B95915541833F8E3C61AB61E9D86174A.f02t04>
2. BOEHM H. P., "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons." *Carbon* [Documento online] 1994, vol. 32, no. 5, pp. 759–769. [ref. de 13 de noviembre 2014] Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622394900310>
3. COLUMBIÉ, LIDICE MARGARA MARTÍNEZ. 2010. La aplicación de carbón activado de cascarón de coco en adsorción de azul de metileno.
4. CASTELLAR & GARCÍA. 2011. Remoción de Pb^{2+} en disolución acuosa sobre carbón activado en polvo: Estudio por lote.
5. 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.
6. 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.
7. FIGUEROA, H. ISAZA & FLÓREZ, S. CHAVARRIAGA. Aplicación de carbón activado a la recuperación de oro en la mina la providencia.
8. FRÍAS, JORGE E. BULLAÍN. 2013. Regeneración de carbón activado agotado en la industria del ron.
9. GRIJALVA. 2008. Análisis de factibilidad económica de un horno de regeneración de carbón activado granular. Guatemala.
10. GARCÍA, R, LABADIÉ, J, "Remoción del sulfuro de hidrógeno del licor residual por tratamiento con coral en la ECPSA" Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1985.
11. GARCÍA, R, LABADIÉ, J, "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.

12. GARCÍA, R, LABADIÉ, J, “Tratamiento de residuales de la ECPSA con óxido de calcio”, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1987.

13. GARCÍA, R, LABADIÉ, J, “Tratamiento de residuales de la ECPSA”, Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1989.

14. GARCÍA, R, LABADIÉ, J, “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.

15. GARCÍA & CHAVECO, “Propuesta tecnológica y el balance económico de la descontaminación del licor residual de la E.C.P.S.A, para la recuperación de sulfato de calcio y aluminio Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa, 1985.

16. KAY, A & MICHEL, F, “Disolución del óxido de magnesio activo de la serpentina calcinada”, Centro de Investigación y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica, La Habana, 1978.

17. KUO C.-Y., “Water purification of removal aqueous copper (II) by as-grown and modified multi-walled carbon nanotubes.” Desalination [Documento online] 2009, vol. 249, no. 2, pp. 781–785. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409008893>

Fecha: 13/11/2014.

18. LABRADA ET AL. Efecto de la lixiviación como tratamiento previo en la obtención de carbón de concha de coco por el método de activación física. 2011.

19. 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>

20. LOPÉZ, LILIANA T. CHALARCA. Activación de carbones para aplicación en almacenamiento de gas natural vehicular (METANO). Medellín, Colombia. 2013.

21. LUNA, DONACIANO ET AL. Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco. 2009.

22. 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>
23. MAGAÑA, LISSET IRONS. Equilibrio de adsorción de cobalto y níquel a bajas concentraciones con carbón activado de conchas de coco. 2011.
24. MARCELA, LINA URIBE ET AL. Activación de carbón mineral mediante proceso en horno tubular horizontal y atmósfera inerte. 2013.
25. NOA, ISMARAY UTRÍA. Estudio preliminar de la adsorción de níquel utilizando carbón activado de conchas de coco 2010.
26. NICÓ, ISANDRA RODRÍGUEZ. Estudio preliminar de la adsorción de níquel y cobalto utilizando carbón vegetal de conchas de coco. 2009.
27. OQUENDO, ISMAEL HERNÁNDEZ. Adsorción de níquel y cobalto en carbón activado de cascarón de coco. Universidad de oriente. 2010.
28. 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.
29. QUEMAUC & CHOW, "Factibilidad de la neutralización del licor residual a altas temperaturas con serpentina tratada", Informe Técnico, Centro de investigaciones del Níquel, Moa 1976.
30. RWQUEROL, ET AL. 1999. Adsorption by Powders and Porous Solids. Francia.
31. ROSAS, JUANA M^a MARTÍNEZ. 2009. Preparación y caracterización de materiales carbonosos para la eliminación de contaminantes gaseosos. Malaga.
32. SUÁREZ, ERNESTO LABORI. Comportamiento de la lixiviación del carbón de conchas. 2013.
33. SÁNCHEZ, YAILYN SÁNCHEZ. Estudio la adsorción de soluciones de azul de metileno en equipos de lecho fijo con carbón activado. 2013.
34. S.J. GREGG & K.S.W SING. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. New York. European Council of Chemical Manufacturers's. 1986. Test methods for activated carbon.

35. SOSA, M. E. MARTÍNEZ. 2006. Regularidades físico químicas en la recuperación de las principales especies metálicas en el licor residual de la empresa comandante Pedro Soto Alba. S.A.
36. SIFONTES & CHAVIANO. 1975. Balance del consumo de sulfuro de hidrógeno y coral en la planta de neutralización de la (ECPSA).
37. SOBOL ET AL, “Utilización del licor WL al 60 % para el lavado de las colas del mineral laterítico”, Informe Técnico, Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa 1977.
38. SOBOL ET AL, “Utilización del licor WL al 40 % para el lavado de las colas del mineral laterítico”, Informe Técnico, Centro de Investigaciones y Superación del Níquel, Moa 1978.
39. SOBOL ET AL, “Utilización del licor WL al 20 % para el lavado de las colas del mineral limonítico”, Informe Técnico, Centro Investigaciones Superación del Níquel, Moa 1981. Moa - Nickel, SA, Tesis doctoral, ISMM, Moa, 2005.
40. 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.
41. VARGAS ET AL. Modificaciones de carbón activado granular con surfatante catiónico y su efecto en la adsorción de oro en medio cianurado. 2010.
42. YERO, YANISELIS LÓPEZ. Regeneración del carbón activado agotado en el proceso de producción de Ron Cubano mediante el lavado con alcohol superfino “A”. 2013.
43. ZAPATA ET AL. Producción de carbón activado a partir de carbón subbituminoso en reactores de lecho fluidizado por proceso autotérmico. 2005.

ANEXOS

Anexo 1. Factor de corrección para el índice de yodo

Residual nitrate 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.

Anexo 2. Resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción a pH de 1,25 y 6,9 unidades

Tabla 1. Resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción a pH de 1,25 unidades.

Especies iónicas	pH final	Ni (II)	Co (II)	Cu (II)	Zn (II)	Al (III)	Cr (III)	Fe (II)	K	Mg	Na
CAG	0,42	17,483	3,045	13,496	0,867	727,19	16,32	825,07	0,183	1,106	—
CAG1	0,45	3,482	0,797	5,491	0,755	220,4	5,2	528,86	0,082	3,39	—
CAG2	0,45	8,84	1,838	9,571	0,79	533,59	5,76	749,39	0,121	4,8	0,135
CAG3	0,44	1,467	0,448	4,789	0,709	125,69	5,35	425,75	0,133	0,627	—

Tabla 2. Resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción a pH de 6,9 unidades.

Especies iónicas	pH final	Ni (II)	Co (II)	Zn (II)	K	Mg	Na
CAG	3,3	15,426	2,554	0,753	0,232	0,585	—
CAG1	2,9	2,408	0,365	0,559	0,114	0,211	—
CAG2	3,4	4,179	0,522	0,649	0,172	0,953	0,325
CAG3	3,25	1,192	0,276	0,55	0,174	0,103	—