



Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa
Dr. "Antonio Núñez Jiménez"
Facultad de Metalurgia y Electromecánica
Departamento de Metalurgia - Química

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

Tesis presentada en opción al título de Máster en Metalurgia

Mónica Hernández Rodríguez

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) DEL LICOR ÁCIDO RESIDUAL (WL) CON CARBÓN ACTIVADO DE CONCHAS DE COCO QUÍMICAMENTE MODIFICADO

Tesis presentada en opción al título de Máster en Metalurgia

Autora: Ing. Mónica Hernández Rodríguez

Tutores: Prof. Titular, Ing. José Falcón Hernández, Dr.C.

Prof. Instructor, Ing. Yennis Ávila Torres, Ms.C.

Moa

2015

Dedicatoria

A mi madre Raquel Rodríguez Ramírez, por todo el apoyo y amor

A Yennis Ávila Torres por la oportunidad brindada

Agradecimientos

- ✓ *A mis padres Raquel Rodríguez Ramírez y Alberto Hernández Celestrín por todo el cariño brindado.*
- ✓ *A mi hermana Raychel Hernández Rodríguez por su incondicional amor.*
- ✓ *A Yennis Ávila Torres, por darme la oportunidad y su apoyo desinteresado.*
- ✓ *A mis otras hermanas Tania, Lisandra, Yailén, Laritza, Yenisel y Lin, por la verdadera amistad brindada.*
- ✓ *A mi compañero Santiago Rafael Guibert Adolfo por su comprensión.*
- ✓ *A todos mis compañeros de trabajo, personal de CEDINIQ, CIPIMM y PSA, ECG que hicieron posible la realización de este trabajo, en especial a Serrano, Cilano, Wilkis, Ariel, Edel, Isidro, Ismael, José Ernesto, Yanetsis y María Eugenia.*

RESUMEN

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

La caracterización de los materiales adsorbentes evidencia que el proceso de modificación incrementa los grupos superficiales ácidos, provocando una disminución del área superficial, el pH, el pH en el punto de carga cero, el contenido de cenizas y los compuestos solubles en agua y en ácido. Las pruebas de equilibrio de adsorción realizadas a concentraciones entre 0,5 y 3,5 g/L refleja que el proceso es descrito por los modelos de Langmuir y Freundlich. La influencia de la modificación química se realizó mediante la aplicación de un diseño experimental tradicional para cada material adsorbente a pH de 1,25 y 2,14 unidades, obteniéndose que el acrecentamiento de los grupos ácidos en la superficie del carbón provoca un aumento de la capacidad de adsorción y porcentajes de remoción del níquel (II), producto a la creación de interacciones específicas con el material adsorbente. El mayor incremento en la capacidad de adsorción con el licor residual, se obtiene cuando se emplea el carbón activado con más contenido de grupos superficiales ácidos, siendo de 19,3 y 23,08 % a pH de 1,25 y 2,14 unidades respectivamente.

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

ABSTRACT

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

The characterization of adsorbent material, evidences that the process increase the superficial acids groups, also decrease the superficial area, the pH, the pH in the point of zero charge, ashes content, water and acid soluble compounds. Equilibrium adsorption test carried out at concentrations among 0,5 and 3,5 g/L evidences that the process is described by Langmuir and Freundlich models. The influence of chemical modification was carried out using a traditional experimental design for each adsorbent material at pH of 1,25 and 2,14 units, obtaining that the increase of acids groups in the surface of activated carbons causes an increase of adsorption capacity and removal percent of nickel (II), due to the creation of specific interactions with the material adsorbent, obtaining the biggest increment in the adsorption capacity whit the liquor waste when the activated carbon with bigger quantity of superficial acids groups is used, with an increase of 19,03 % at pH of 1,25 units and 23,08 % at pH of 2,14 units.

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

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 MARCO CONTEXTUAL Y TEÓRICO.....	6
1.1 Antecedentes de la investigación.....	6
1.2 Antecedentes de la presente investigación.....	12
1.3 Características de los procesos de adsorción	17
1.3.1 Isotermas de adsorción.....	17
1.3.2 Modelos de Langmuir y Freundlich para sistemas de adsorción sólido - líquido.....	19
1.4 Química superficial de los carbones activados	20
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 1	22
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	23
2.1 Materiales, reactivos, utensilios y equipos empleados	23
2.1.1 Materiales.....	23
2.1.2 Reactivos	24
2.1.3 Equipos y utensilios	25
2.2 Parte experimental	26
2.2.1 Modificación química del carbón activado de conchas de coco	26
2.2.2 Caracterización fisicoquímica de los carbones	27
2.2.2.1 Caracterización física	27
2.2.2.2 Caracterización química y fisicoquímica	29
2.2.3 Pruebas de equilibrio de adsorción.....	35
2.2.4 Pruebas experimentales utilizando licor ácido residual (WL)	37
2.2.5 Técnicas espectrofotométricas de análisis.....	38
2.2.5.1 Espectrofotometría de absorción UV- visible	38
2.2.5.2 Espectrofotometría por plasma acoplado inductivamente (ICP).....	39
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2	39
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40

3.1 Resultados de la modificación química del carbón activado de conchas de coco	40
3.1.1 Resultados de la caracterización física.....	40
3.1.2 Resultados de la caracterización química y fisicoquímica.....	42
3.1.2.1 Resultados del contenido de humedad, compuestos volátiles, cenizas y carbono fijo.....	42
3.1.2.2 Resultados de los contenidos de grupos ácidos superficiales.....	43
3.1.2.3 Resultados del contenido de solubles en agua y en ácido	44
3.1.2.4 Resultado del pH de los carbones activados.....	45
3.1.2.5 Resultados del pH en el punto de carga cero (pH_{ZCO}) de los carbones activados	46
3.2 Resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción.....	48
3.2.1 Ajuste a los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir	51
3.2.2 Isotermas de adsorción.....	54
3.3 Características del licor residual utilizado en las pruebas de adsorción	56
3.4 Resultados de las pruebas de adsorción en el sistema real	59
CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3	68
CONCLUSIONES.....	69
RECOMENDACIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	71
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

Durante el desarrollo de los procesos industriales se producen residuales sólidos, líquidos y gaseosos que contaminan el medioambiente y contienen elementos de carácter comercial, por lo que numerosos científicos han centrado sus investigaciones en el desarrollo de tecnologías que permitan el tratamiento eficaz y eficiente de los mismos, con el objetivo de reducir el impacto ambiental y de recuperar los elementos valiosos (Atehortúa *et. al.* 2006; Guerrero 2006; Daifullah *et.al.* 2007; Kandah & Meunier 2007; Contreras 2008).

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

En Cuba las principales industrias metalúrgicas se ubican en el noreste de la provincia de Holguín, 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”.

La empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”, líder en cuanto a eficiencia metalúrgica, durante la producción de sulfuros mixtos de níquel y cobalto genera diversos residuales, entre los que se encuentra el licor ácido (WL). Este residual es vertido al río Cabañas sin tratamiento, afectando a la salud humana, la animal y provocando serios daños al ecosistema de la región (Blanco *et. al.* 2002).

Debido a su carga contaminante, por la presencia de iones metálicos pesados (principalmente especies de hierro, aluminio, manganeso, magnesio, níquel, cobalto, zinc y cobre) y bajo pH (alrededor de 1,2 unidades) el tratamiento de este residual ha generado

numerosas investigaciones para minimizar el impacto ambiental negativo en la región y recuperar las especies metálicas.

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

Otros estudios (Nico 2009; Téllez 2010; Noa 2010; Magaña 2011) motivados por la versatilidad de los carbones activos en el tratamiento de aguas, adsorción de gases contaminantes, decoloración de desechos industriales y recuperación de especies químicas de efluentes residuales (Colectivo de autores 2005) se han realizado utilizando carbón activado de conchas de coco fabricado en el “Establecimiento Carbón Activado” UEB PROVARI, Guantánamo; para evaluar su capacidad de remoción con los iones de níquel (II) y cobalto (II) presentes en soluciones acuosas. Los resultados evidencian elevados porcentajes de remoción, sin embargo Oquendo 2010, evalúa su desempeño en el tratamiento del licor residual (WL), observándose una disminución drástica de su capacidad de adsorción, debido a la complejidad de las características fisicoquímicas del licor y a la competencia de los otros iones presentes por los sitios activos de la superficie del carbón. Además, estas investigaciones no revelan el posible mecanismo de adsorción de estas especies, motivando a la búsqueda de alternativas para potenciar la capacidad de adsorción y selectividad del adsorbente.

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

Por lo anteriormente expuesto se declara como **situación problemática:**

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

Problema científico:

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

Objeto de estudio:

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

Campo de acción:

Química superficial de los carbones activados.

Objetivo general:

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

Objetivos específicos:

1. Determinar la influencia de la modificación química del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico en sus características fisicoquímicas.
2. Establecer las características del equilibrio de adsorción del carbón activado de conchas de coco original y modificado químicamente con los iones de níquel (II) y evaluar su grado de adsorción utilizando el licor residual de la tecnología ácida a presión, a valores de pH inicial de la solución de 1,25 y 2,14 unidades.
3. Determinar el posible mecanismo de adsorción del níquel (II) contenido en soluciones modeladas de sulfatos y en el licor residual de la tecnología ácida a presión, con carbón activado de conchas de coco original y modificado químicamente.

Hipótesis:

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

Metodología de la investigación:

Luego de un análisis crítico del estado del arte empleando los métodos teóricos de investigación histórico – lógico e hipotético deductivo, se realiza la modificación química del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico. Consecutivamente utilizando el método empírico de experimentación, se efectúa la caracterización fisicoquímica del material adsorbente, las pruebas de adsorción con las especies de níquel (II) en soluciones de sulfatos metálicos y se determina la capacidad real de remoción con el licor residual, a valores de pH inicial de la solución de 1,25 y 2,14 unidades. Posteriormente mediante la interpretación, inducción, análisis y síntesis se establece la influencia de la modificación química del carbón activado de conchas de coco en el mecanismo y grado de adsorción de los iones de níquel (II).

Los aportes que se esperan obtener del presente trabajo son:

En lo científico:

- ✓ Determinar las características fisicoquímicas de los carbones activados modificados químicamente.
- ✓ Establecer el posible mecanismo de adsorción de los iones de níquel (II) con el carbón activado de conchas de coco original y modificado químicamente.
- ✓ Determinar la influencia de la modificación química del carbón activado de conchas de coco en el mecanismo y grado de adsorción de los iones de níquel (II).

En lo económico:

- ✓ Proponer una vía que permita potencialmente la concentración de las especies químicas de níquel (II) contenidas en un licor residual (WL), para su posterior recuperación y comercialización.

En lo tecnológico:

- ✓ Establecer los parámetros tecnológicos que permitan la extracción selectiva de las especies químicas níquel (II) contenidas en el licor residual (WL), mediante adsorción con carbón activado de conchas de coco.

En lo social:

- ✓ Posible creación de nuevas fuentes de empleo.

En lo ecológico:

- ✓ Disminución del impacto ambiental negativo.
- ✓ Viable aprovechamiento racional de los recursos naturales no renovables.

CAPÍTULO 1 MARCO CONTEXTUAL Y TEÓRICO

En el capítulo se expone el estado actual de la influencia de la química superficial de los carbones activados, en el tratamiento de licores industriales, soluciones modeladas y otros sistemas. También se relacionan los aspectos teóricos que contribuyen a fundamentar la investigación.

1.1 Antecedentes de la investigación

El carbón activado debido a su versatilidad es uno de los adsorbentes más utilizados a nivel mundial para la recuperación de gases, control de emisiones, eliminación de olores y tratamiento de residuales. Actualmente muchas de las investigaciones se enmarcan en potenciar sus propiedades adsorbentes con especies o sustancias químicas mediante la modificación superficial para su empleo en procesos tecnológicos específicos (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 los lactonas. La capacidad de adsorción del níquel (II) y el cobre (II) estuvo influenciada principalmente por los grupos lactonas cuando el pH de la solución es inferior al pH en el punto de carga cero (pH_{ZPC}) y por los grupos ácidos totales cuando pH es mayor que el pH_{ZPC} .

Park & Kim 2005, en su estudio sobre el efecto de la oxidación electroquímica de carbones activados a base de fibras (ACFs) en el comportamiento de la capacidad de adsorción de metales pesados, revelaron que los tratamientos anódicos ácidos y básicos incrementan la

capacidad de adsorción del ACFs con los iones de cromo (VI), cobre (II) y níquel (II), debido al incremento de grupos superficiales oxigenados en la superficie del carbón.

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

Lu & Liu 2006, emplearon nanotubos de carbón de simple revestimiento (SWCNTs) y múltiple revestimiento (MWCNTs) previamente oxidados (utilizando soluciones de hipoclorito de sodio), para evaluar la capacidad y característica de la adsorción con iones de níquel (II) presentes en soluciones acuosas. Luego del tratamiento, ambos carbones mostraron un crecimiento de grupos superficiales ácidos y carga neta negativa, resultando más hidrofílicos y elevando su capacidad de sorción con respecto al níquel (II). La cantidad 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 isoterms 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, desempeñan un rol importante en la adsorción por la formación de complejos químicos en diferentes sitios, en los cuales se adsorbe el 75,3 % del plomo (II). El plomo (II) adsorbido en forma de óxido de plomo (II), hidróxido de plomo (II) y carbonato de plomo (II) es solamente el 3,4 % de la capacidad de adsorción del plomo (II). En la segunda investigación se evaluó la capacidad de remoción del material adsorbente en soluciones acuosas de níquel (II), la cual se incrementó significativamente al emplear los adsorbentes modificados en relación a los nanotubos sin oxidar. 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 hidrofiliidad del adsorbente y su capacidad de remoción, alcanzándose una capacidad máxima de adsorción en la monocapa de 35,46 mg/g para un 20 % en volumen de ácido nítrico. Sin embargo, se observa una disminución del área superficial conforme al incremento en la concentración del ácido nítrico que se atribuye a la erosión de las paredes de los poros, la cual tiene mayor efecto cuando la concentración del agente oxidante es mayor del 20 %, afectando en este caso la capacidad de remoción del adsorbente.

Kuo 2009, estudiaron la capacidad de remoción de cobre (II) e interacciones específicas que se producen durante la adsorción de estos iones en nanotubos de carbón modificados con ácido sulfúrico y mezclas de ácido sulfúrico con permanganato de potasio. Estos procesos originaron una reducción del pH en el punto isoeléctrico 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 (Ewecharoen *et. al.* 2009).

Ahmadpour *et. al.* 2009, modificaron químicamente un carbón activado de cáscara de almendra para emplearlo en la remoción de iones de cobalto (II) presentes en soluciones acuosas. La eficiencia del proceso fue estudiada mediante la adsorción en batch, variando la dosis, el tamaño de partícula del adsorbente, la concentración inicial de cobalto (II) y el tiempo de contacto. 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 iónica 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 las muestras a partir del índice de yodo, siendo los carbones químicamente activados los que presentaron mayores valores (240 - 268 mg/g), lo que indica un incremento de la micro y mesoporosidad del material. La capacidad de remoción fue evaluada a partir de la adsorción con fosfatos y los carbones químicamente activados lograron los porcentajes de adsorción más elevados, sin embargo no se evalúa la influencia del pH u otro factor en el proceso.

Fonseca *et. al.* 2014, emplearon tuza de maíz como precursor, para producir carbón activado utilizando dióxido de carbono como activador. Se determinó la capacidad de adsorción del material con los iones de níquel (II), estableciéndose que es dependiente del área superficial del carbón y del contenido de grupos superficiales ácidos. 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 peróxido de hidrógeno, que estimulan la formación de grupos oxigenados producto a la oxidación superficial e incrementan la hidrofiliadad del material, potenciando así la remoción de diferentes especies contenidas en disoluciones acuosas.

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

1.2 Antecedentes de la presente investigación

En sus inicios, las primeras investigaciones para minimizar el impacto ambiental causado por el vertimiento al río Cabañas del licor ácido residual, estuvieron encaminadas a recircularlo en el proceso productivo. Así Sifontes 1974, 1983; Gafarov & López 1978, propusieron su utilización para el lavado de la pulpa lixiviada; desarrollando pruebas a escala de laboratorio

y a escala industrial. Posteriormente Sobol *et. al.* 1977, 1978, 1981 plantearon la utilización del 60 % del licor residual, luego el 40 % y más tarde un 20 % con los mismos fines, siendo esta variante aplicada hasta 1990, sin embargo a pesar de neutralizar una parte del sulfuro de hidrógeno y recuperar parte del níquel disuelto, provocó serias afectaciones por corrosión en los mecanismos de los sedimentadores lo que impidió su utilización.

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

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

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

Otras investigaciones emplearon serpentina níquelífera con elevado contenido de óxido de magnesio activo formado en la calcinación del mineral. Quemauc & Chow 1976, estudiaron la factibilidad de la neutralización del licor residual a altas temperaturas con serpentina calcinada y Kay & Michel 1978, plantearon que luego del tratamiento, la serpentina puede ser utilizada en el proceso industrial junto a la pulpa limonítica, para recuperar el níquel y el cobalto presente. Leal & Martin 1988, utilizaron también este material para tratar el licor residual, alcanzando luego del procedimiento un pH de 5,5 unidades al reducir el contenido de ácido sulfúrico y sulfhídrico; sin embargo se incrementa el porcentaje de magnesio en el licor y resulta necesario la recuperación de las especies de níquel contenidas en la serpentina.

Granda 1985, 1986; Granda *et. al.* 1988, también estudiaron esta variante, que si bien conseguía neutralizar el ácido libre en el residual, requiere elevadas operaciones unitarias, volúmenes de serpentina y un gran consumo energético para calcinar el material.

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

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

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

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

Barrabia *et. al.* 1997, estudiaron los procesos de precipitación de sulfuros empleando sulfuro de sodio como agente precipitante y lograron en una primera etapa la separación de los sulfuros de cobre y zinc para posteriormente precipitar los sulfuros de níquel y cobalto, sin embargo la recuperación de estas especies no alcanzaron el 70 %. Después

García & Sosa 1998; Fiffe *et. al.* 1999, 2000, utilizaron como precipitantes el sulfuro de sodio, hidróxido de amonio e hidrogenosulfuro de amonio para lograr la precipitación selectiva de las especies metálicas, en este caso se recupera también el aluminio y el magnesio en forma de sales dobles y el manganeso como sulfuro. Luego Suri & Sosa 2001, plantearon que el tratamiento con hidróxido y sulfato de amonio posibilita la separación de las sales dobles de aluminio y amonio, de cromo y amonio en diferentes etapas de tratamiento. Más tarde Miranda *et. al.* 2002; Mastrapa *et. al.* 2004, desarrollaron una serie de investigaciones dirigidas a comprobar las potencialidades del hidrogenosulfuro de sodio como agente precipitante de los sulfuros de cobre, zinc, níquel y cobalto, que permitieron establecer los rangos óptimos de pH y tiempos de precipitación de los diferentes compuestos. Cueto 2005, propuso el tratamiento del licor residual con pulpa de desecho de la empresa Comandante Ernesto Che Guevara, alcanzándose una disminución de la carga contaminante del 52,33 % dada por la neutralización de los ácidos sulfúrico, sulfhídrico y la precipitación de un 90 % de los contenidos de aluminio y cromo, luego del tratamiento se observa un incremento de las especies de níquel, cobalto e hierro y el licor mantiene sus características ácidas, pues el pH final alcanzado es de 3,9 unidades.

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

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

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

planteado y se obtienen en el rechazo otros elementos contaminantes, que sería conveniente evaluar si su concentración puede ser asimilada por la planta de precipitación de sulfuros sin dañar el producto final o si es necesario su previa separación.

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

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

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

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

Noa 2010, realizó un estudio preliminar de la adsorción de níquel (II) a partir de soluciones modeladas de sulfatos con carbón activado de conchas de coco. Las pruebas de equilibrio de adsorción fueron realizadas a temperatura ambiente, pH de 1,2 unidades e intensidad de agitación de 500 rpm, variando la masa de carbón activado (0,5 – 1 g) y la concentración inicial de las soluciones de sulfato de níquel (II) (5 – 45 g/L). La adsorción de níquel (II) bajo

las diferentes condiciones de masa de adsorbente se ajustó mejor al modelo de Freundlich, lo que sugiere una adsorción por la formación de múltiples capas.

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

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

1.3 Características de los procesos de adsorción

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

Esta concentración superficial suele ser bastante mayor que la concentración promedio en el sólido o en el líquido, debido al estado de desbalance de fuerzas moleculares o estado de insaturación. Como resultado las superficies sólidas y líquidas tienden a completar sus fuerzas atrayendo y reteniendo en sus superficies gases o sustancias disueltas con las cuales estén en contacto. La sustancia así adsorbida en la superficie se denomina fase adsorbida o adsorbato, mientras que la sustancia en la cual está fijada se conoce como adsorbente.

1.3.1 Isotermas de adsorción

Las características de los procesos de adsorción entre sólidos porosos y solutos contenidos en soluciones acuosas pueden ser evaluadas a través de las isotermas de adsorción, medidas a

través de los cambios de concentración que tienen lugar en la solución y en la superficie del sólido por unidad de masa de adsorbente a una temperatura dada.

Una clasificación general de las variadas formas de isothermas que han sido justificadas teóricamente se muestra en la figura 1.3.1 (Myers 1999). El sistema de clasificación las agrupa en cuatro formas principales, basándose en la forma de la isoterma a baja concentración, los subgrupos son determinados por el comportamiento a altas concentraciones.

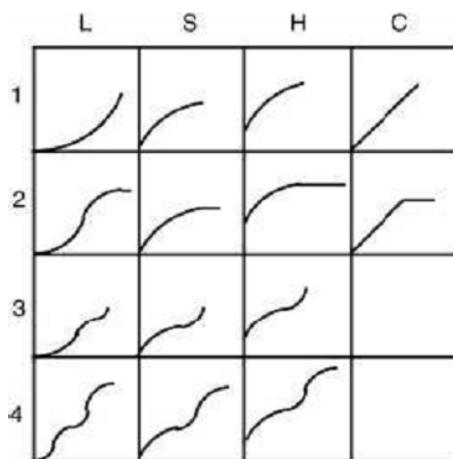


Figura 1.1 Isothermas más comunes a partir de soluciones.

La isoterma tipo L (Langmuir) es la más común y se identifica por tener la primera región (L1) cóncava con respecto al eje de concentración, por lo que a medida que aumenta la concentración en fase líquida la cantidad adsorbida aumenta más lentamente.

En las isothermas tipos S, la primera vertiente es convexa al eje de la concentración (S1) y es a menudo interrumpida por un punto de inflexión (S2). A medida que aumenta la concentración del adsorbato la adsorción se ve favorecida, este hecho es debido a asociaciones colaterales entre las moléculas lo que se conoce como adsorción cooperativa.

La isoterma tipo H o de alta afinidad, se produce como resultado de una adsorción muy fuerte a bajas concentraciones de adsorbato y las de clase C presentan una porción inicial lineal de la isoterma, lo que indica una distribución constante del adsorbato entre la solución y el sólido.

La clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del subgrupo 1 representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada, probablemente por consecuencias de dificultades experimentales. En el subgrupo 2 y siguientes se puede identificar una meseta de adsorción que se corresponde con el llenado de

la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, la cual se completa en el subgrupo 4. El llenado de la segunda capa puede ser tratado como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas que generan la segunda capa y siguientes son generalmente más débiles que las de la monocapa (García 2014).

1.3.2 Modelos de Langmuir y Freundlich para sistemas de adsorción sólido - líquido

La isoterma de Freundlich de carácter empírico, comenzó a utilizarse extensamente a partir de 1910 (Matos & Hing 2010). Esta ecuación se utiliza tanto en la adsorción de gases sobre sólido como en la adsorción de sustancias en disolución. Una de las expresiones utilizadas es la siguiente:

$$Q_e = AC_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots 1.3.1$$

La constante A es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción (mg/g) y $\frac{1}{n}$ se relaciona con la intensidad de adsorción (valores entre cero y uno indican una adsorción favorable), Q_e es el incremento de la concentración de soluto por unidad de masa de adsorbente en mg/g y C_e la concentración en equilibrio de la solución (Myers 1999).

Sin embargo la isoterma de Freundlich es solamente un caso particular de la isoterma de Langmuir, el cual analizó el fenómeno de la adsorción suponiendo la formación de una capa unimolecular sobre la superficie del adsorbente y además un equilibrio entre las moléculas que chocan contra la superficie de este, se adsorben y las que se desorben al cabo de cierto tiempo, también supuso que no había interacción entre las moléculas y que la superficie del adsorbente era uniforme. Por tanto, cuando se alcanza el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción deben ser iguales (Matos & Hing 2010).

Esta ecuación para adsorción en fase líquida puede escribirse de la siguiente forma (Myers 1999):

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots 1.3.2$$

Donde Q_m representa la máxima capacidad de adsorción en la monocapa (mg/g) y b es una medida directa de la intensidad de adsorción (L/g).

El parámetro de Langmuir R_L también ayuda a predecir las características de la adsorción, este se puede determinar según:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \dots\dots\dots 1.3.3$$

Donde C_o es la concentración inicial de la solución. Si $R_L < 1$, el proceso es favorable, si $R_L = 1$, la dependencia es lineal y si $R_L > 1$ el proceso es desfavorable.

1.4 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 1.4.1.

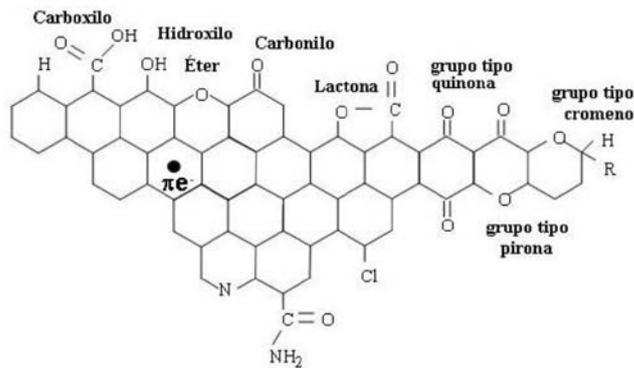


Figura 1.2 Representación esquemática de grupos superficiales (Colectivo de autores 2005).

Todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, que puede ser disminuido por la adición de ciertos grupos superficiales. Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante que crea grupos oxigenados, dando lugar a la adsorción de moléculas de agua, que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno, de esta forma se incrementa el carácter hidrófilo, que resulta beneficioso para la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa.

Otro aspecto importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, pues en su superficie coexisten grupos de carácter básicos y ácidos, los cuales

determinan características del material tales como acidez y basicidad total, carga superficial y carácter hidrofóbico o hidrofílico del sólido.

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

Si el pH de la solución es mayor que el pH de punto de carga cero del carbón (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.

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

- Al finalizar el proceso se observa una disminución del pH, este aumento en la concentración de iones hidronio indica un mecanismo de intercambio iónico que podría expresarse mediante la siguiente ecuación: $\text{M}^{m+} + \text{C-OH} \rightarrow \text{C-OM}^{(m-1)} + \text{H}^+$
- La formación de complejos puede ocurrir teniendo en cuenta el carácter anfotérico de la superficie de la superficie del carbón:
Para complejos monodentados: $\equiv\text{C-OH} + \text{M}^{2+} \rightarrow \equiv\text{C-OM}^+ + \text{H}^+$
Para complejos bidentados: $2 \rightarrow (\equiv\text{C} \equiv\text{C-OH} + \text{M}^{2+} - \text{O}_2\text{M} + 2\text{H}^+)$
- En el caso de que el sistema presente una alta concentración del ion, los sitios activos sobre la superficie pueden saturarse y la superficie acomplejada puede ser reemplazada por la precipitación superficial, lo que involucra la formación de un nuevo sólido o la gelificación del hidróxido del metal sobre la superficie.

- También el proceso de adsorción puede ocurrir por la reacción de la superficie cargada negativamente y el catión, sin que implique el intercambio de iones o electrones.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 1

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) presentes en el licor residual (WL) con carbón activado de conchas de coco, producido en el “Establecimiento Carbón Activado” UEB PROVARI, Guantánamo.

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

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

2.1 Materiales, reactivos, utensilios y equipos empleados

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

2.1.1 Materiales

Soluciones de sulfato de níquel (II)

El estudio de equilibrio de adsorción se realizó utilizando soluciones de sulfato de níquel (II) de concentraciones 0,5; 1; 2; 2,5; 3 y 3,5 g/L, las cuales se elaboraron a pH de 1,2 y 6,9 unidades, para evaluar el efecto de esta variable (entre la zona ácida y neutral de la solución) 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 la especie de interés se encuentre en forma iónica o hidrocomplejos, pues a un valor ligeramente superior comienza la precipitación de hidróxido poco soluble según el siguiente equilibrio a 298 K (Colectivo de autores 1977):



Procedimiento para preparar las soluciones de sulfato de níquel (II)

1. Preparar una solución de 1 mol/L y transferir a un volumétrico de 1000 ml.
2. Determinar las cantidades necesarias a partir de la ley fundamental de la volumetría, para preparar las diferentes soluciones según la concentración establecida y diluir con agua destilada.
3. Ajustar el pH con soluciones de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico de 1 mol/L.

Licor residual (WL)

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

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

En el Anexo 1 se muestran las características del licor para el año 2014.

Carbón activado de conchas de coco

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

Tabla 2.1 Características del carbón activado de conchas de coco

Análisis	Rango	Norma
Resistencia a la abrasión (%)	90 - 95	NC. Método de ensayo CA.
Índice de yodo (mg/g)	700 - 1000	ASTM D 4607 - 86
Ceniza total (%)	Máx. 10	CEFIC
Contenido de solubles en agua (%)	Máx. 7	NC. Método de ensayo CA.
Humedad (%)	2 – 5	ASTM D 2867 – 91
Carbono fijo (%)	75 – 80	CEFIC
Densidad aparente (g/cm 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 (0,05 mol/L).
- ❖ Ácido clorhídrico concentrado.
- ❖ Ácido clorhídrico (0,05 mol/L).
- ❖ Ácido clorhídrico (0,1 mol/L).
- ❖ Solución de cloruro de sodio (0,01 mol/L).
- ❖ Solución de hidróxido de sodio (0,1 mol/L).

2.1.3 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 tres 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 modeladas de sulfato de níquel (II) y por último se efectuaron los ensayos en el sistema real empleando licor ácido residual.

2.2.1 Modificación química del carbón activado de conchas de coco

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

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

Tabla 2.2 Codificación de los carbones activados

Carbón Activado	Codificación
Carbón activado granular de conchas de coco	CAG
Carbón activado granular tratado con ácido nítrico de 0,1 mol/L	CAG1
Carbón activado granular tratado con ácido nítrico de 0,55 mol/L	CAG2
Carbón activado granular tratado con ácido nítrico de 1 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 - 2 g de carbón y transferirlo a un erlenmeyer de 250 ml. Tomar con una pipeta 10 ml de ácido clorhídrico (5 % en peso), transferir dentro del erlenmeyer, agitar hasta que el carbón esté completamente húmedo y a continuación llevar a ebullición durante 30 segundos. Luego enfriar a temperatura ambiente.
2. Añadir con una pipeta 100 ml de solución de yodo (0,1 mol/L) y agitar vigorosamente durante 30 segundos, luego filtrar por gravedad a través de un papel de filtro y descartar de 20 - 30 ml de filtrado inicial, el resto del filtrado recolectarlo en un beaker limpio.
3. Tomar con pipeta 50 ml de filtrado y transferir a un erlenmeyer de 250 ml. A continuación titular con una solución de tiosulfato de sodio de 0,1 mol/L hasta que la coloración amarilla casi desaparezca. Luego adicionar 1 ml de solución de almidón (indicador) y continuar la valoración hasta que la coloración azul casi desaparezca (se decolore la solución).
4. Registrar el volumen de tiosulfato de sodio empleado. El índice de yodo puede determinarse a partir de la siguiente expresión:

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

Donde:

In: índice de yodo.

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

M: masa de carbón, g.

X: $(C_1V_1 - C_2V_1) M_{yodo}$

C_1 : concentración de solución de yodo, mol/L.

C_2 : concentración del filtrado residual, mol/L.

V_1 : volumen de la solución de yodo, L.

M_{yodo} : masa molar de yodo, mg/mol.

A: factor de corrección que depende de la concentración del filtrado residual (Anexo 2).

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 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos.
2. Sacar los crisoles con sus tapas de la estufa y dejar enfriar en la desecadora.
3. Pesarse 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. Pesarse 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. Pesarse 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. Pesarse 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.

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

Determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{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.

2.2.3 Pruebas de equilibrio de adsorción

Las pruebas de equilibrio de adsorción en soluciones modeladas de sulfato de níquel (II) se desarrollaron a valores de pH de 1,2 y 6,9 unidades, para evaluar la influencia de este factor en la capacidad y mecanismo de adsorción de los diferentes carbones activados, así como obtener las isotermas de adsorción del proceso. La temperatura del sistema se mantuvo a condiciones ambiente, la velocidad de agitación en 300 rpm y se empleó 1g de adsorbente. Para el desarrollo de las pruebas experimentales se siguió el siguiente procedimiento:

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

Las isotermas de adsorción se obtienen graficando la concentración final de la solución también conocida como concentración de equilibrio (C_e), contra el incremento en la concentración del adsorbato por unidad de masa de adsorbente (Q_e), que es determinado según la siguiente expresión:

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

Donde:

C_i : concentración inicial de adsorbato, mg/L.

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

V : volumen de la solución, L.

m : masa de adsorbente, g.

Q_e : incremento en la concentración por unidad de masa de adsorbente, mg/g.

Los porcentajes de adsorción en cada caso son estimados a partir de la siguiente expresión:

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

Donde:

PA : porcentaje de adsorción, %.

Los resultados de las pruebas experimentales de adsorción son ajustados a los modelos de Langmuir (ecuación 1.3.2) y Freundlich (ecuación 1.3.1) para determinar las características del proceso según la siguiente metodología:

1. Se linealiza el modelo de Langmuir, alcanzándose la siguiente expresión:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b C_e} + \frac{1}{Q_m} \dots\dots\dots 2.13$$

Graficando $1/Q_e$ contra $1/C_e$ se logra una línea recta. Los valores de Q_m y b se obtienen de la pendiente y la intersección de la recta.

Posteriormente se obtiene el parámetro de Langmuir a partir de la ecuación 1.3.3 para predecir las características del proceso.

2. Se linealiza el modelo de Freundlich, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\log Q_e = \log A + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots 2.14$$

Las constantes A y 1/n se adquieren de la pendiente y el intercepto de la gráfica del log Qe contra log Ce.

2.2.4 Pruebas experimentales utilizando licor ácido residual (WL)

Las pruebas experimentales en el sistema real se efectuaron aplicando un diseño experimental comparativo simple (tradicional) para cada tipo de carbón activado, con el objetivo de determinar la influencia del pH y la química superficial de los carbones en el proceso. Fueron escogidos dos niveles de pH inicial, el valor mínimo (1,25 unidades) según las características del licor y el máximo (2,14 unidades) considerando que las especies de níquel se encuentren en sus formas iónicas más sencillas o de hidrocomplejos, pues puede ocurrir su precipitación producto a sobresaturaciones locales durante el proceso de neutralización, o coprecipitación debido a otras especies iónicas más insolubles a 298 K según los siguientes equilibrios (Colectivo de autores 1977):



Las otras variables (temperatura, masa de adsorbente, velocidad de agitación y volumen de solución) se mantuvieron bajo las mismas condiciones que las tomadas para las pruebas de adsorción en soluciones modeladas de sulfato de níquel (II).

Las pruebas empíricas se desarrollaron considerando el principio de aleatorización, realizándose 2 réplicas para minimizar los errores experimentales. Los porcentajes de

adsorción fueron determinados a partir de la ecuación 2.12 para las diferentes especies metálicas.

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

Tabla 2.3 Matriz experimental

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

2.2.5 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 tanto en las soluciones modeladas como en el licor residual.

2.2.5.1 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.

2.2.5.2 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

- Las pruebas experimentales en soluciones de sulfato de níquel (II), permiten obtener las características del equilibrio de adsorción a valores de pH comprendidos entre la zona ácida y neutral de la solución.
- La evaluación de la química superficial de los carbones activados de conchas de coco y el mecanismo de adsorción de los iones de níquel (II) contenidos en el licor ácido residual, se realiza mediante un diseño experimental comparativo simple (tradicional) para cada tipo de carbón activado a pH de 1,25 y 2,14 unidades.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

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

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

3.1.1 Resultados de la caracterización física

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

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

Tipo de carbón	Volumen de tiosulfato consumido en la valoración (ml)	Índice de yodo (mg/g)	Índice de azul de metileno (ml)
CAG	30,20	167,51	49
CAG1	30,30	166,66	43
CAG2	31,50	156,51	37
CAG3	31,70	154,82	25

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

En la tabla 3.2 y el gráfico 3.1 se muestra el cambio en el área superficial de los carbones activados a partir del índice de yodo (I_n) y azul de metileno (I_a) luego de ser sometidos a la modificación química. En este caso se toma el I_n y el I_a del carbón granular de conchas de coco sin modificar (CAG) como el cien por ciento del valor

original, observándose la reducción de los índices a medida que se incrementa la concentración del ácido nítrico empleada en el tratamiento. En el caso de la adsorción de las moléculas de azul de metileno el cambio es más acentuado llegando en el caso del CAG3 a alcanzar un valor de 51,02 % de su capacidad de adsorción original, lo que implica una reducción del 48,98 % en la remoción de estas moléculas. El índice de yodo solamente sufre un ligero descenso, siendo el valor mínimo de un 92,42 % con respecto al valor inicial. La diferencia en el porcentaje de reducción entre ambas técnicas se debe a que el azul de metileno es un compuesto químico heterocíclico aromático con fórmula molecular: $C_{16}H_{18}N_3$ CIS que posee un tamaño superior a las del yodo, cuyo radio iónico es $2,16 \text{ \AA}$ y por tanto es más sensible a cualquier variación en el área superficial del material adsorbente, pues su compleja estructura hace que sea más inaccesible a los microporos del carbón.

Tabla 3.2 Porcentaje del índice de yodo y azul de metileno

Tipo de carbón	Índice de yodo (%)	Índice de azul de metileno (%)
CAG	100	100
CAG1	99,49	87,76
CAG2	93,43	75,51
CAG3	92,42	51,02

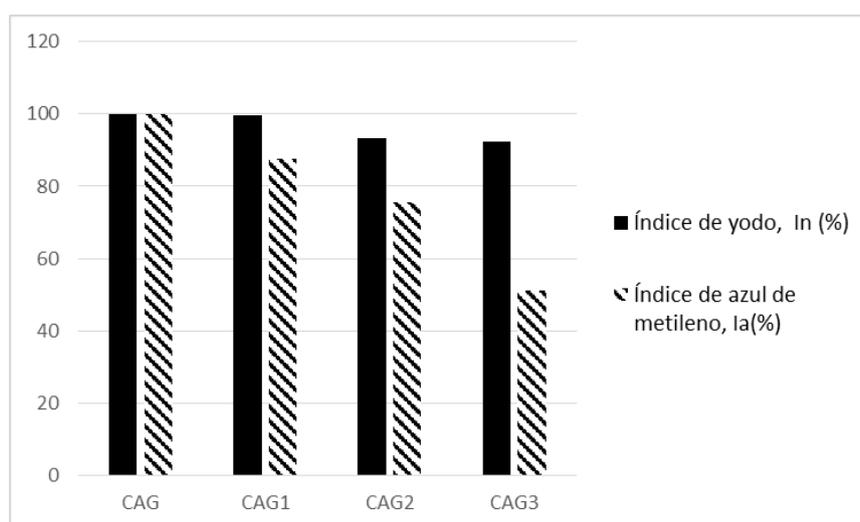


Gráfico 3.1 Disminución del área superficial de los carbones activados.

3.1.2 Resultados de la caracterización química y fisicoquímica

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

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

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

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

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

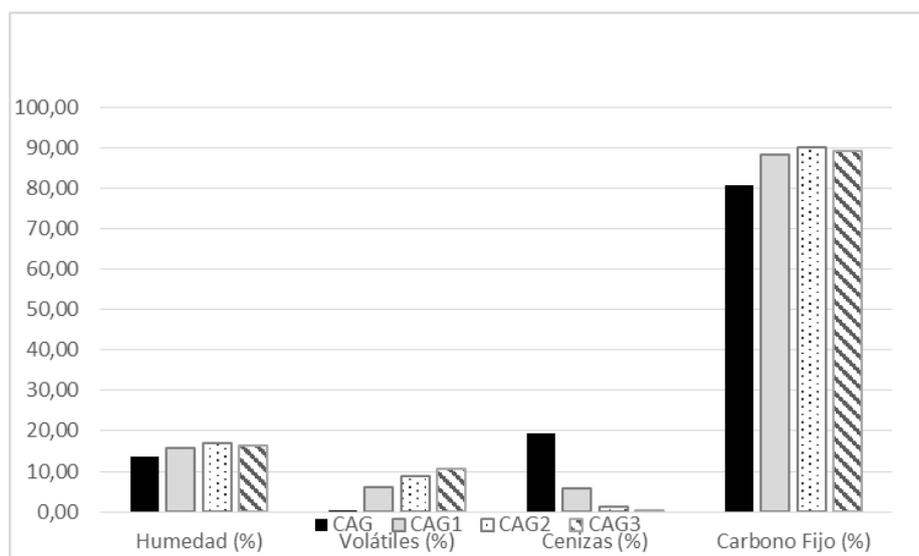


Gráfico 3.2 Contenido de humedad, volátiles, cenizas y carbono fijo.

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

Paralelamente al incremento de la humedad también se produce un aumento de los compuestos volátiles desde un 0,01 a un 10,54 % y del carbono fijo, aunque en este caso ocurre una inflexión lográndose el máximo valor cuando la concentración del agente oxidante es 0,55 mol/L (para el CAG2); sin embargo su posterior reducción cuando el carbón es tratado con ácido nítrico de 1 mol/L es solamente de un 1,06 % y el valor final alcanzado supera en un 8,27 % al carbón original.

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

3.1.2.2 Resultados de los contenidos de grupos ácidos superficiales

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

Tabla 3.4 Contenido de grupos ácidos superficiales

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

3.1.2.3 Resultados del contenido de solubles en agua y en ácido

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

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

Tabla 3.5 Contenido de solubles en agua y en ácido

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

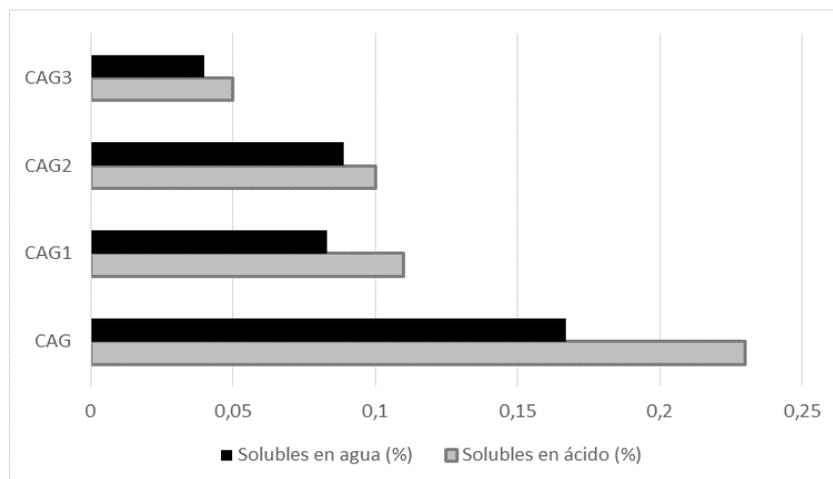


Gráfico 3.3 Compuestos solubles en agua y en ácido.

3.1.2.4 Resultado del pH de los carbones activados

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

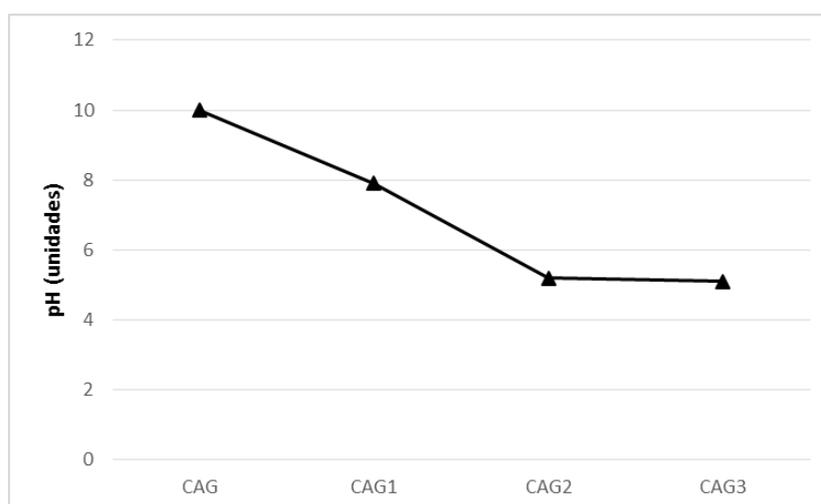


Gráfico 3.4 pH de los carbones activados.

3.1.2.5 Resultados del pH en el punto de carga cero (pH_{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	pH final			
		CAG	CAG1	CAG2	CAG3
1	3,0	3,1	2,9	2,0	1,9
2	3,3	5,0	3,7	2,7	2,6
3	6,3	6,6	6,1	4,3	4,4
4	9,9	7,9	7,8	6,7	6,9
5	11,0	8,4	8,1	7,5	7,8
6	11,2	8,6	8,6	8,0	8,2

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

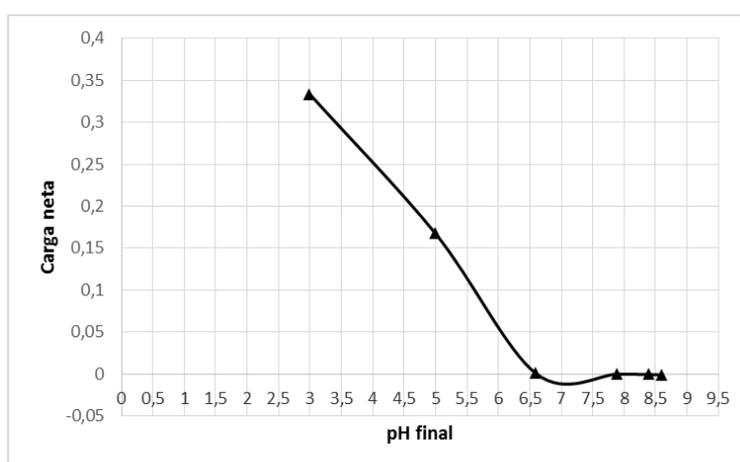


Gráfico 3.5 pH en el punto de carga cero del CAG.

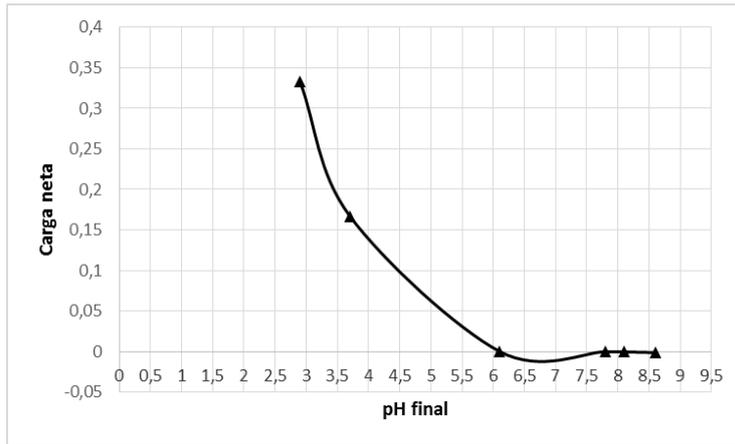


Gráfico 3.6 pH en el punto de carga cero del CAG1.

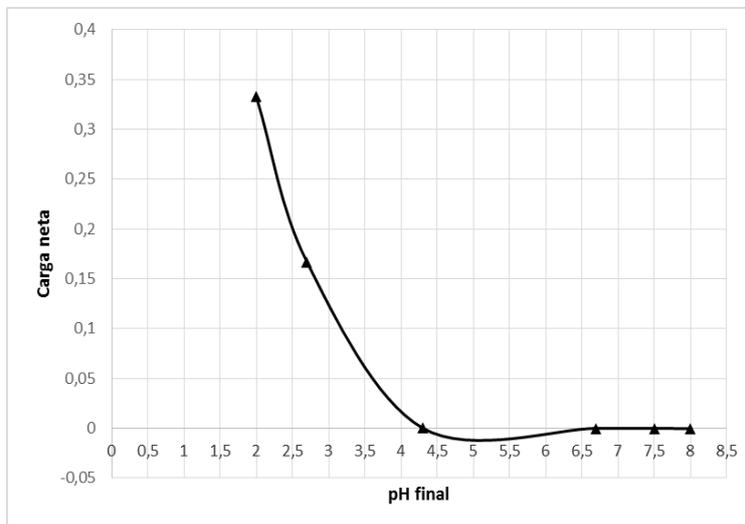


Gráfico 3.7 pH en el punto de carga cero del CAG2.

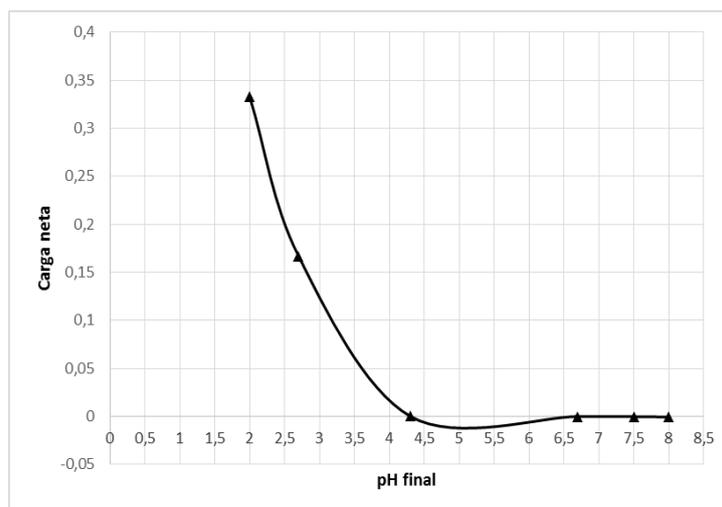


Gráfico 3.8 pH en el punto de carga cero del CAG3.

3.2 Resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción

Los resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción desarrolladas en soluciones modeladas de sulfato de níquel (II) a pH de 1,2 y 6,9 unidades para los diferentes tipos de carbones se muestran en las tablas 3.7 y 3.8. En ambos casos las concentraciones alcanzadas en el equilibrio reflejan los valores promedios de las pruebas realizadas.

Tabla 3.7 Resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción a pH de 1,2 unidades

Muestra	Concentración de Ni(II) _{inicial} (g/L)	pH final de la solución	Concentración en el equilibrio (g/L)			Porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)
			Ni (II)	Na (I)	K (I)	
CAG	0,5	0,59	0,145	0,0006	0,001	71,00
CAG	1,0	0,58	0,230	0,0006	0,001	77,00
CAG	2,0	0,57	0,379	0,0011	0,001	81,05
CAG	2,5	0,63	0,489	0,0006	0,002	80,44
CAG	3,0	0,70	0,601	0,0007	0,001	79,97
CAG	3,5	0,69	0,740	0,0006	0,001	78,86
Valor promedio del porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)						78,05
CAG1	0,5	0,57	0,162	0,0383	0,013	67,60
CAG1	1,0	0,56	0,210	0,0280	0,014	79,00
CAG1	2,0	0,56	0,362	0,0190	0,012	81,90
CAG1	2,5	0,64	0,437	0,0097	0,006	82,52
CAG1	3,0	0,71	0,573	0,0079	0,004	80,90
CAG1	3,5	0,71	0,712	0,0072	0,006	79,66
Valor promedio del porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)						78,60

Los porcentajes de remoción de la especie de níquel (II) a pH de la solución de 1,2 unidades varían entre un valor mínimo de 67,60 % y un valor máximo de 82,52 %, alcanzados con el CAG1 cuando la concentración inicial de níquel (II) es de 0,5 y 2,5 mol/L respectivamente. A pesar que con el CAG3 no se logra el mayor porcentaje de remoción, luego de incrementarse la concentración inicial de níquel (II) por encima de 2 g/L los valores no descienden del 80 %, lográndose en este caso el mayor promedio.

La media de la capacidad de remoción de níquel (II) para cada tipo de carbón no alcanza el 80 %, pero se observa un ligero incremento con los carbones activados tratados con soluciones de ácido nítrico, evidenciándose la existencia de interacciones específicas entre los grupos oxigenados de carácter ácido y los iones de níquel (II) presentes en la solución.

Tabla 3.7 Continuación

Muestra	Concentración de Ni(II) _{inicial} (g/L)	pH final de la solución	Concentración en el equilibrio (g/L)			Porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)
			Ni (II)	Na (I)	K (I)	
CAG2	0,5	0,57	0,136	0,0017	0,001	72,80
CAG2	1,0	0,56	0,185	0,0020	0,001	81,50
CAG2	2,0	0,57	0,355	0,0182	0,002	82,25
CAG2	2,5	0,65	0,455	0,0112	0,001	80,80
CAG2	3,0	0,70	0,595	0,0079	0,0005	80,17
CAG2	3,5	0,72	0,704	0,0092	0,0004	79,89
Valor promedio del porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)						78,73
CAG3	0,5	0,57	0,143	0,0126	0,053	71,40
CAG3	1,0	0,56	0,220	0,0095	0,055	78,00
CAG3	2,0	0,56	0,379	0,0087	0,058	81,05
CAG3	2,5	0,64	0,476	0,0071	0,055	80,96
CAG3	3,0	0,71	0,570	0,0062	0,058	81,00
CAG3	3,5	0,71	0,677	0,0074	0,055	80,66
Valor promedio del porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)						78,84

A pH de la solución de 6,9 unidades se obtiene el mayor porcentaje de adsorción, (86,10 %) para el carbón con más contenido de grupos superficiales ácidos (CAG3), coincidiendo con la máxima media alcanzada. Los valores promedios de remoción logran un crecimiento más pronunciado que a pH de la solución de 1,2 unidades, variando entre 77,81 y 84,23 %. Es necesario considerar que en este caso la concentración de iones hidronio que compiten con los sitios activos de la superficie del material adsorbente es menor, además 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 ejerciendo atracciones electrostáticas sobre los cationes de níquel (II).

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

Muestra	Concentración de Ni(II) _{inicial} (g/L)	pH final de la solución	Concentración en el equilibrio (g/L)			Porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)
			Ni (II)	Na (I)	K (I)	
CAG	0,5	7,30	0,179	0,0045	0,0010	64,20
CAG	1,0	7,75	0,284	0,0045	0,0007	71,60
CAG	2,0	7,26	0,336	0,0046	0,0007	83,20
CAG	2,5	7,63	0,425	0,0045	0,0006	83,00
CAG	3,0	7,67	0,518	0,0020	0,0006	82,73
CAG	3,5	7,69	0,626	0,0016	0,0035	82,11
Valor promedio del porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)						77,81
CAG1	0,5	5,09	0,114	0,0066	0,001	77,20
CAG1	1,0	5,81	0,181	0,0056	0,001	81,90
CAG1	2,0	5,10	0,350	0,0055	0,001	82,50
CAG1	2,5	6,11	0,454	0,0053	0,001	81,84
CAG1	3,0	5,09	0,552	0,0032	0,001	81,60
CAG1	3,5	6,04	0,690	0,0032	0,002	80,29
Valor promedio del porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)						80,89

El aumento en la solución de iones potasio y sodio luego del proceso de adsorción, paralelamente a la disminución del pH (excepto para el CAG a pH de 6,9 unidades), indica la existencia de un mecanismo de intercambio iónico de los elementos contenidos en la matriz del carbón por los iones de níquel (II). La reducción del pH de la solución puede estar asociada también a la sustitución de iones hidronio para la formación de compuestos complejos entre los grupos oxigenados y los cationes de níquel (II). En el caso del CAG a pH de 6,9 unidades el ligero incremento en el pH de la solución pudiera estar originado por la ionización de grupos básicos débiles y adsorción de protones hidronio durante el proceso.

A ambos valores de pH de la solución se observa una tendencia al acrecentamiento en la remoción, hasta que la concentración inicial de níquel (II) es 2,0 g/L, excepto para el CAG1 a pH de 1,2 unidades que se eleva hasta que la concentración inicial es 2,5 g/L, luego el porcentaje de adsorción desciende ligeramente, indicando que el proceso se favorece con el aumento del gradiente de concentración que origina la difusión de los iones desde el seno de la solución a la superficie del sólido, hasta un valor en el cual el aumento de la fuerza iónica de la solución provoca una disminución en la capacidad de adsorción.

Tabla 3.8 Continuación

Muestra	Concentración de Ni(II) _{inicial} (g/L)	pH final de la solución	Concentración en el equilibrio (g/L)			Porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)
			Ni (II)	Na (I)	K (I)	
CAG2	0,5	4,00	0,127	0,0034	0,001	74,60
CAG2	1,0	4,52	0,187	0,0035	0,001	81,30
CAG2	2,0	4,49	0,363	0,0036	0,001	81,85
CAG2	2,5	4,41	0,515	0,0035	0,001	79,40
CAG2	3,0	4,47	0,625	0,0018	0,001	79,17
CAG2	3,5	4,34	0,738	0,0019	0,002	78,91
Valor promedio del porcentaje de adsorción de Ni (II) (%)						79,21
CAG3	0,5	4,09	0,093	0,0049	0,028	81,40
CAG3	1,0	4,30	0,171	0,0050	0,030	82,90
CAG3	2,0	4,24	0,278	0,0051	0,031	86,10
CAG3	2,5	4,20	0,351	0,0031	0,034	85,96
CAG3	3,0	4,15	0,476	0,0031	0,034	84,13
CAG3	3,5	4,17	0,530	0,0029	0,032	84,86
Valor promedio del porcentaje de adsorción de Ni (II), (%)						84,23

3.2.1 Ajuste a los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir

En las tablas 3.9 y 3.10 se relacionan los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich para cada tipo de carbón activado a pH de la solución de 1,2 y 6,9 unidades. Se logran para ambos modelos coeficientes de regresión superior al 90 % excepto para

el CAG1 a pH de 1,2 unidades en el ajuste con el modelo de Langmuir, pudiéndose afirmar que este no es capaz de describirlo en su totalidad.

A partir del ajuste de los datos a ambos modelos, se establece que la adsorción del níquel (II) sobre la superficie de los carbones activados puede ocurrir formando una monocapa o multicapas. Para el modelo de adsorción de Langmuir el parámetro RL es menor que la unidad, lo que indica un proceso de adsorción favorable. La máxima capacidad de adsorción en la monocapa es de 270,27 mg/g para el carbón con mayor cantidad de grupos superficiales ácidos (CAG3) a un valor de pH de solución de 6,9 unidades, en este caso también se alcanza el mayor coeficiente de regresión (99,28 %).

En los gráficos del 3.9 al 3.12 se muestra el ajuste de los datos experimentales a los modelos de Langmuir y de Freundlich para ambos valores de pH de la solución (1,2 y 6,9 unidades).

Tabla 3.9 Parámetros para el modelo de adsorción de Freundlich

Muestra	pH 1,2 unidades			pH 6,9 unidades		
	A (mg/g)	n	R ²	A (mg/g)	n	R ²
CAG	234,10	0,79	0,9760	420,82	0,55	0,9298
CAG1	271,58	0,73	0,9297	235,13	0,92	0,9817
CAG2	236,59	0,86	0,9513	206,21	0,93	0,9654
CAG3	261,10	0,76	0,9852	325,84	0,87	0,9851

Tabla 3.10 Parámetros para el modelo de adsorción de Langmuir

Muestra	pH 1,2 unidades				pH 6,9 unidades			
	Qm (mg/g)	b (L/g)	R ²	RL	Qm (mg/g)	b (L/g)	R ²	RL
CAG	125,00	0,90	0,9704	0,69	45,25	1,53	0,9402	0,57
CAG1	84,75	1,17	0,8812	0,63	270,25	0,62	0,9727	0,76
CAG2	158,73	0,85	0,9123	0,70	250,00	0,60	0,9442	0,77
CAG3	116,28	0,99	0,9684	0,67	270,27	0,76	0,9928	0,63

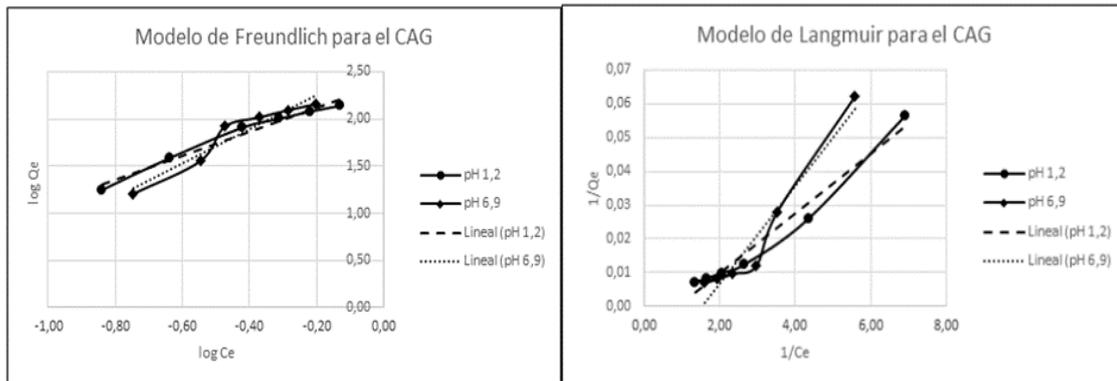


Gráfico 3.9 Ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir para el CAG.

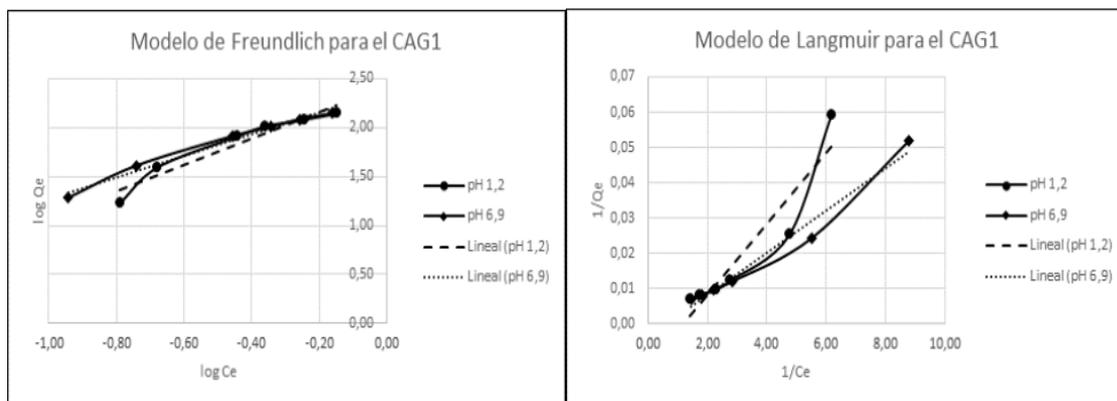


Gráfico 3.10 Ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir para el CAG1.

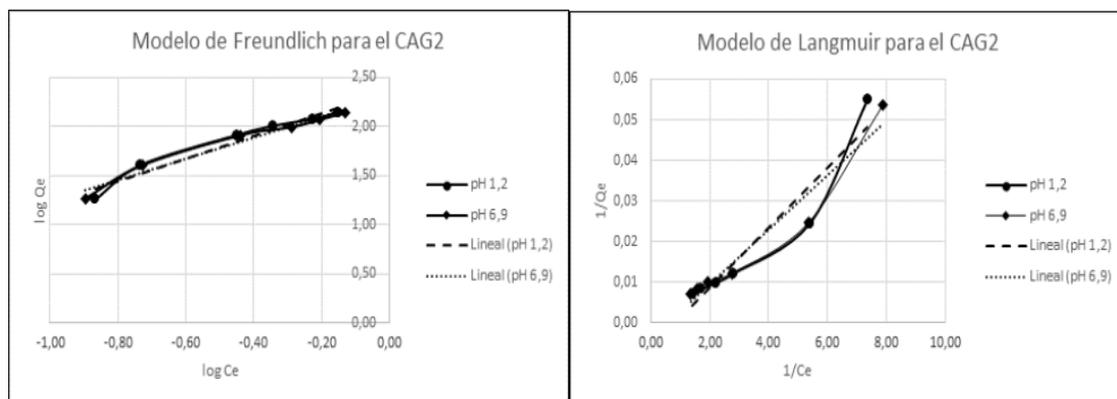


Gráfico 3.11 Ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir para el CAG2.

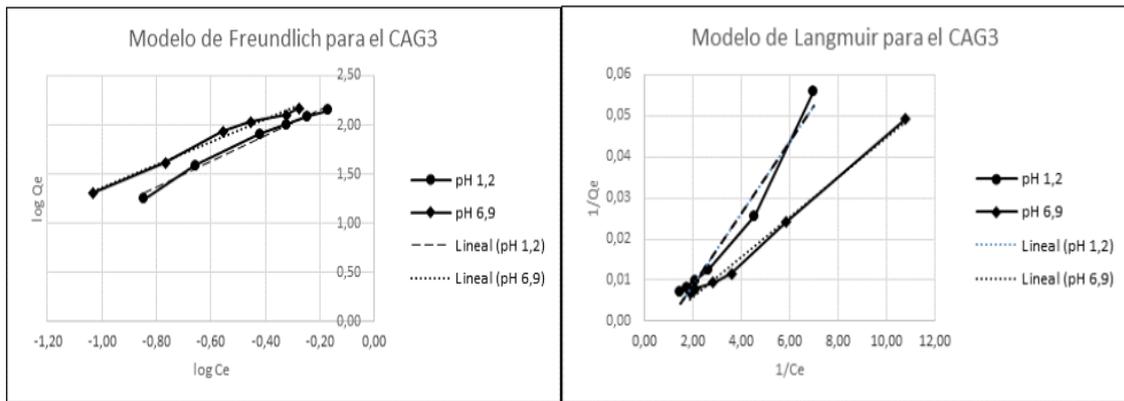


Gráfico 3.12 Ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir para el CAG3.

3.2.2 Isotermas de adsorción

En los gráficos 3.13, 3.14, 3.15 y 3.16 se observan las isotermas de adsorción de los diferentes carbones activados a pH de 1,2 y 6,9 unidades, obtenidas al graficar la capacidad de adsorción Q_e contra la concentración de níquel (II) alcanzada en el equilibrio.

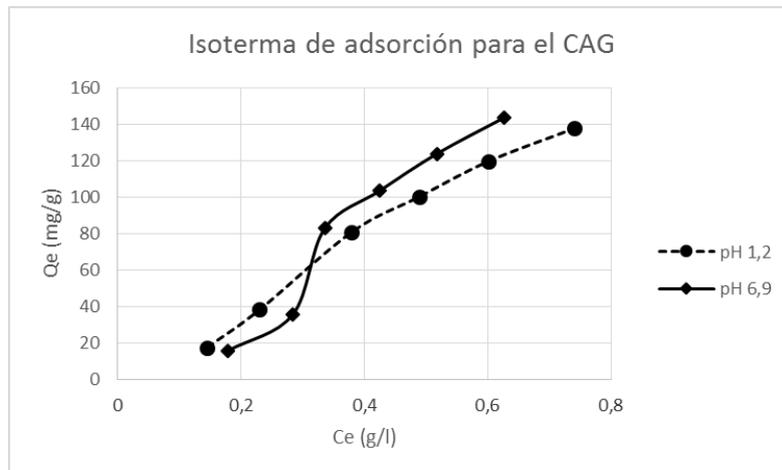


Gráfico 3.13 Isoterma de adsorción para el CAG.

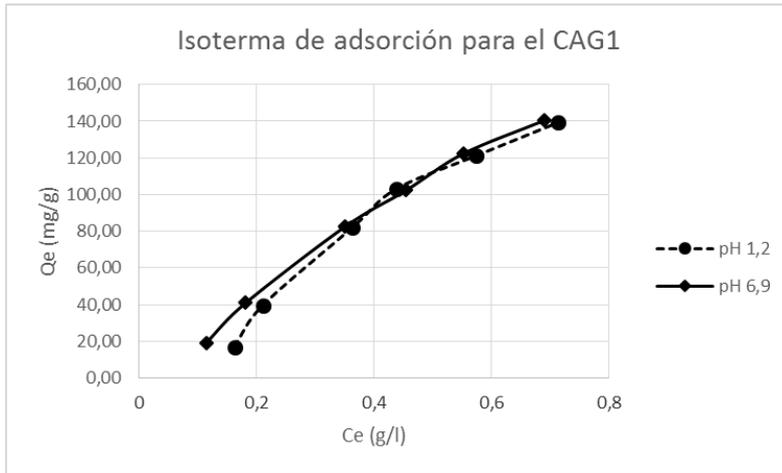


Gráfico 3.14 Isoterma de adsorción para el CAG1.

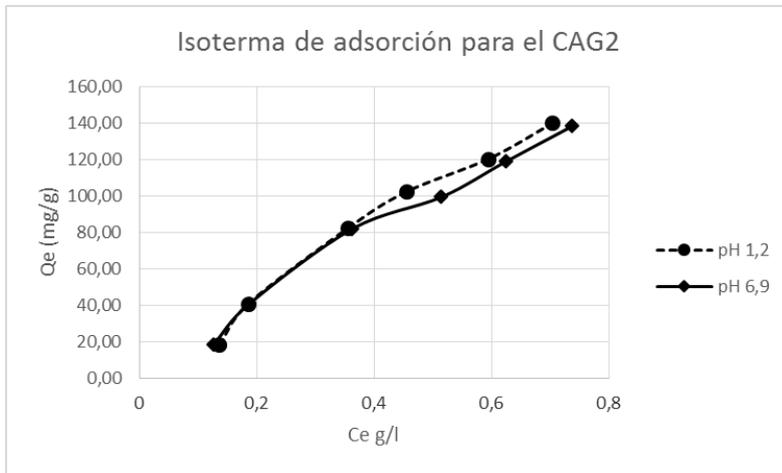


Gráfico 3.15 Isoterma de adsorción para el CAG2.

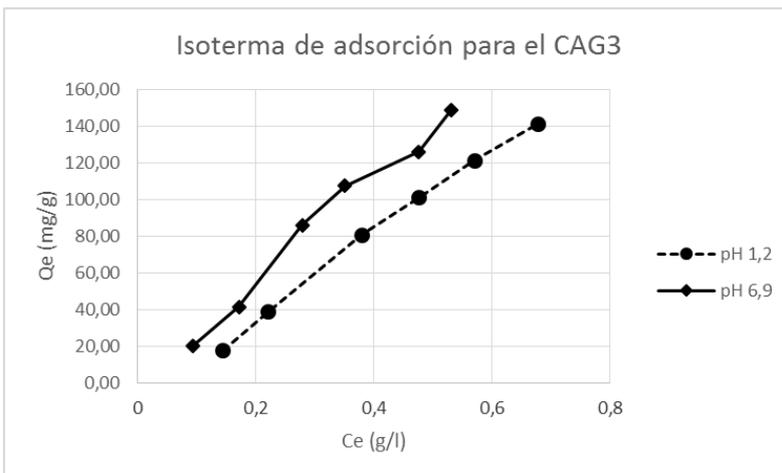


Gráfico 3.16 Isoterma de adsorción para el CAG3.

Las isothermas obtenidas para cada tipo de carbón activado a diferentes valores de pH de la solución difieren entre sí, observándose que:

- Para el CAG a pH de 1,2 unidades y el CAG1 la isoterma lograda es tipo S1, pues a medida que aumenta la concentración del adsorbato en la solución el proceso de adsorción se ve beneficiado pero sin llegar a completarse la monocapa, indicando que en estas condiciones todavía la superficie del carbón no se encuentra saturada.
- En el caso del CAG a pH de 6,9 la isoterma es tipo L2 o Langmuir, obteniéndose una primera región cóncava con respecto al eje de concentración, en este caso a medida que aumenta la concentración del adsorbato en la fase líquida se incrementa también la cantidad adsorbida pero más lentamente.
- Con el CAG2 y el CAG3 a pH de la solución de 6,9 unidades se alcanza una isoterma tipo S3, en la cual se completa el llenado de la monocapa y comienza la formación de una segunda capa sin llegar a completarse.
- Para el CAG3 a pH de 1,2 unidades la isoterma es prácticamente lineal lo que indica una distribución constante del adsorbato entre la solución y el sólido.

3.3 Características del licor residual utilizado en las pruebas de adsorción

En la tabla 3.11 se exponen las características del licor residual empleado en las pruebas de adsorción en el sistema real. Las concentraciones de las especies químicas fueron determinadas mediante espectrofotometría por plasma acoplado inductivamente.

Tabla 3.11 Características del licor ácido residual

	Concentración de las especies (g/L)									
pH	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Si	Na	K
1,25	0,0370	0,0046	1,33	5,78	2,25	3,528	0,324	0,297	0,043	0,0016

Para las pruebas de adsorción la muestra fue homogenizada y comprobada su representatividad mediante la comparación de los contenidos de las especies de cobalto, hierro, manganeso y níquel con las alcanzadas en el licor residual durante el año 2014. Los datos recopilados (conjunto de 325 valores que se recogen en el Anexo 1) fueron caracterizados estadísticamente utilizando el software Statgraphis Centurion. En la tabla 3.12 se relacionan los principales estadígrafos, siendo de particular interés que los datos no provienen de una distribución normal pues en todos los casos el sesgo estandarizado

no se encuentra en el rango de -2 a $+2$ y para la concentración de las especies de níquel la curtosis estandarizada también se ubica fuera de este rango.

Tabla 3.12 Resumen Estadístico

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

La no normalidad de los datos está ocasionada por valores que se encuentran muy dispersos del valor central (media), debido a la variación de las características químicas y mineralógicas del mineral procesado en los diferentes yacimientos que se encuentran en explotación o por cambios en los regímenes tecnológicos; por ello se realizaron los gráficos de control de cada una de las variables para establecer los límites en los cuales el sistema está bajo control estadístico (a partir de la media más menos tres veces la desviación estándar). En la tabla 3.13 se relacionan estos límites para cada especie química y a continuación se muestran en los gráficos del 3.17 al 3.20.

Tabla 3.13 Límites de control estadístico

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

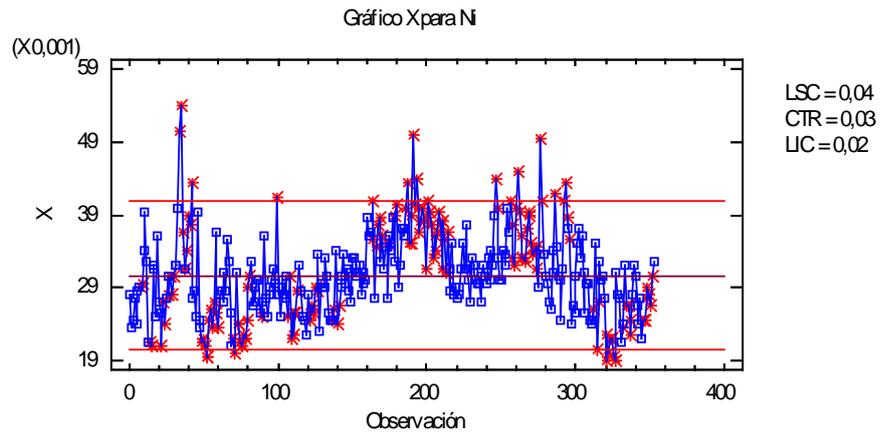


Gráfico 3.17 Límites de control para la concentración de las especies de níquel.

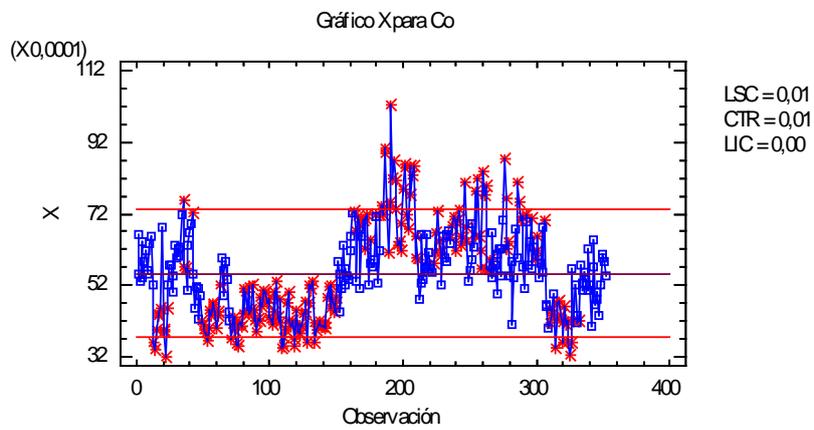


Gráfico 3.18 Límites de control para la concentración de las especies de cobalto.

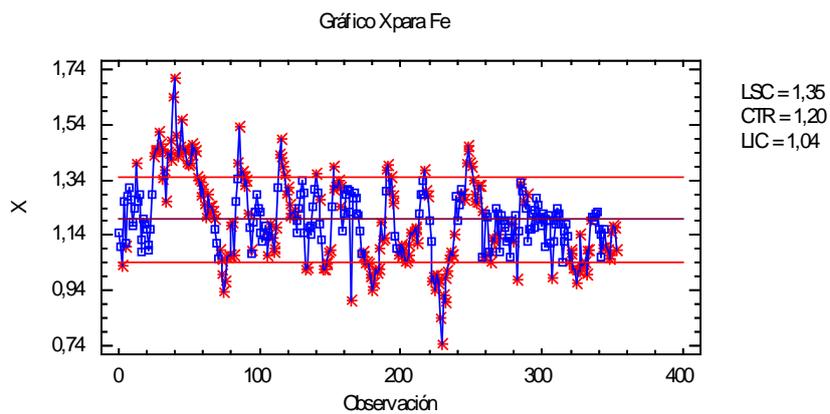


Gráfico 3.19 Límites de control para la concentración de las especies de hierro.

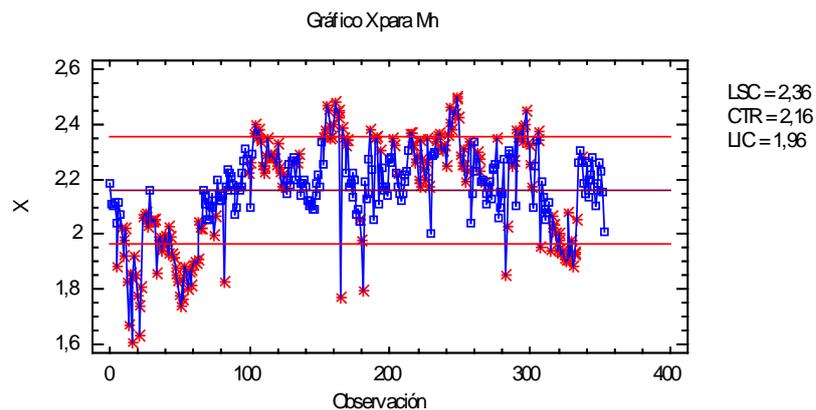


Gráfico 3.20 Límites de control para la concentración de las especies de manganeso.

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

3.4 Resultados de las pruebas de adsorción en el sistema real

Para las pruebas de adsorción en el sistema real a diferentes pH de la solución se tuvo en cuenta el pH teórico de precipitación de las especies presentes en mayor cuantía, determinado a partir de las constantes de producto de solubilidad a 298 K. En la tabla 3.14 se relacionan estos valores, observándose que las especies más insolubles son las de cromo, hierro y aluminio, mientras que para las de níquel y cobalto el pH de precipitación se encuentra por encima de la zona neutral.

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

Tabla 3.14 Valores teóricos de pH de precipitación de la especies químicas

Especies	Ni	Co	Al	Cr	Fe	Mg
pH _{precipitación}	7,70	8,25	3,53	4,68	2,13	8,78

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

Es evidente que al aumentar el pH hasta casi 4 unidades (muestra W3) se ha formado un precipitado de color amarillo y con características amorfas. Para ambas muestras luego de la variación del pH, fue determinada la concentración de las especies químicas presentes en las soluciones, reflejadas en la tabla 3.15.



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

Tabla 3.15 Características del licor ácido después de la modificación del pH de la solución

Muestra	Concentración de las especies iónicas (g/L)										
	pH	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Si	Na	K
W2	2,14	0,025	0,0035	0,44	1,70	0,75	1,030	0,096	0,104	0,238	0,0008
W3	3,86	0,010	0,0015	0,35	1,62	0,69	0,874	0,070	0,047	0,483	0,0009

Luego del proceso de neutralización disminuye la concentración de las especies iónicas en la solución (excepto el sodio). Para las especies de hierro, magnesio, manganeso, aluminio, cromo y silicio en ambos casos se alcanza una reducción entre un 60 y un 90 %, sin embargo para las de níquel y cobalto solamente cuando el pH de la solución se eleva hasta 3,86 unidades disminuye la concentración por encima del 40 %, indicando pérdidas por procesos de coprecipitación, postprecipitación o sobresaturaciones locales, no siendo beneficioso trabajar en estas condiciones a pesar de disminuir la fuerza iónica de la solución e iones interferentes en el proceso de adsorción. Los resultados se reflejan en el gráfico 3.21.

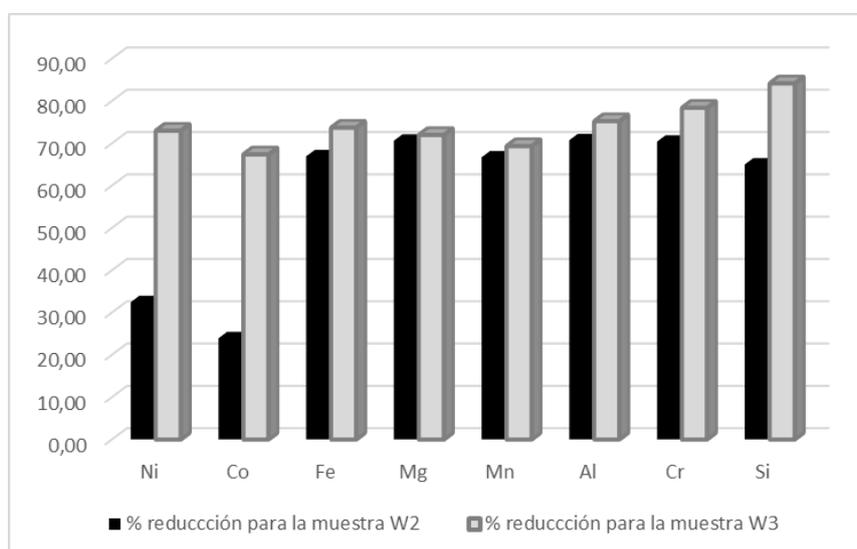


Gráfico 3.21 Reducción de la concentración de las especies iónicas.

La concentración de las especies iónicas en el equilibrio (C_e), pH final de la solución, porcentajes de remoción (PA) y capacidad de adsorción (Q_e) de los diferentes tipos de

carbones activados a valores de pH de 1,25 y 2,14 unidades se relacionan a continuación en las tablas 3.16 y 3.17.

Tabla 3.16 Resultados del proceso de adsorción a pH inicial de 1,25

Adsorbente	CAG									
pH final	1,31									
Especies iónicas	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Si	Na	K
Ce (g/L)	0,0313	0,0044	1,190	4,790	2,066	3,066	0,315	0,294	0,046	0,048
PA (%)	15,405	4,348	10,526	17,128	8,178	13,095	2,778	1,010	—	—
Qe (mg/g)	0,285	0,010	7,000	49,500	9,200	23,100	0,450	0,150	—	—
Adsorbente	CAG1									
pH final	1,28									
Especies iónicas	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Si	Na	K
Ce (g/L)	0,0310	0,0043	1,170	4,770	2,070	3,031	0,316	0,292	0,043	0,008
PA (%)	16,216	6,522	12,030	17,474	8,000	14,087	2,469	1,684	—	—
Qe (mg/g)	0,300	0,015	8,000	50,050	9,000	24,850	0,400	0,250	—	—

Los resultados demuestran que luego del proceso de adsorción, el pH de la solución prácticamente no varía. Cuando el pH inicial es de 1,25 unidades se incrementa ligeramente este parámetro para el CAG y el CAG1 entre 0,06 y 0,03 unidades lo que pudiera estar originado por la adsorción de iones hidronio presentes en la solución e ionización de grupos básicos débiles de la superficie del material, pues estos carbones son lo que presentan menor contenido de grupos ácidos superficiales y en consecuencia mayor basicidad. Para el CAG2 y el CAG3 el valor del pH desciende solamente en 0,01 unidades, evidenciándose un incremento de iones hidronio en la solución que pudiera estar relacionado con su sustitución de los grupos oxigenados por los cationes presentes en el licor.

Tabla 3.16 Continuación

Adsorbente	CAG2									
pH final	1,24									
Especies iónicas	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Si	Na	K
Ce (g/L)	0,0307	0,0042	1,210	4,860	2,050	2,964	0,311	0,291	0,041	0,003
PA (%)	17,027	8,696	9,022	15,917	8,889	15,986	4,012	2,020	—	—
Qe (mg/g)	0,315	0,020	6,000	46,000	10,000	28,200	0,650	0,300	—	—
Adsorbente	CAG3									
pH final	1,24									
Especies iónicas	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Si	Na	K
Ce (g/L)	0,0302	0,0042	1,214	4,780	2,063	2,959	0,311	0,288	0,043	0,004
PA (%)	18,378	8,696	8,721	17,301	8,311	16,128	4,012	3,030	—	—
Qe (mg/g)	0,340	0,020	5,800	50,000	9,350	28,450	0,650	0,450	—	—

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

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

Tabla 3.17 Resultados del proceso de adsorción a pH inicial de 2,14

Adsorbente	CAG									
pH final	2,28									
Especies iónicas	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Si	Na	K
Ce (g/L)	0,0211	0,0033	0,400	1,400	0,690	0,894	0,093	0,102	0,215	0,022
PA (%)	15,600	5,714	9,091	17,647	8,000	13,204	3,125	1,923	—	—
Qe (mg/g)	0,195	0,001	2,000	15,000	3,000	6,800	0,150	0,100	—	—
Adsorbente	CAG1									
pH final	2,23									
Especies iónicas	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Si	Na	K
Ce (g/L)	0,0211	0,0033	0,395	1,420	0,686	0,887	0,093	0,102	0,221	0,003
PA (%)	15,600	5,714	10,227	16,471	8,533	13,883	3,125	1,923	—	—
Qe (mg/g)	0,195	0,001	2,250	14,000	3,200	7,150	0,150	0,100	—	—
Adsorbente	CAG2									
pH final	2,18									
Especies iónicas	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Si	Na	K
Ce (g/L)	0,0207	0,0032	0,399	1,403	0,690	0,868	0,092	0,102	0,232	0,002
PA (%)	17,200	8,571	9,318	17,471	8,000	15,728	4,167	1,923	—	—
Qe (mg/g)	0,215	0,015	2,050	14,850	3,000	8,100	0,200	0,100	—	—
Adsorbente	CAG3									
pH final	2,17									
Especies iónicas	Ni	Co	Fe	Mg	Mn	Al	Cr	Si	Na	K
Ce (g/L)	0,0202	0,0030	0,400	1,409	0,683	0,865	0,092	0,101	0,223	0,002
PA (%)	19,200	14,286	9,091	17,118	8,933	16,019	4,167	2,885	—	—
Qe (mg/g)	0,240	0,025	2,000	14,550	3,350	8,250	0,200	0,150	—	—

La máxima capacidad de adsorción del níquel (II) se alcanza con el material adsorbente de mayor número de grupos superficiales ácidos (CAG3) con un valor de 0,340 mg/g y de 0,240 mg/g para valores de pH inicial de 1,25 y 2,14 unidades respectivamente. También al elevarse el contenido de grupos superficiales ácidos se incrementa la remoción de la especie de interés (níquel (II)), siendo el máximo porcentaje de adsorción de 18,378 % a pH inicial de 1,25 unidades y de 19,2 % cuando el pH de la solución es de 2,14 unidades. Las otras especies iónicas que se adsorben en mayor cuantía son la de magnesio y aluminio, cuyo porcentaje de remoción oscila entre un 13 y un 18%.

Los resultados se muestran en los gráficos 3.22 y 3.23, observándose que el caso del porcentaje de adsorción de la especie de magnesio no se obtiene un incremento paulatino a medida que se emplean carbones activados con mayor concentración de grupos ácidos, sino que el máximo valor se alcanza cuando se emplea el CAG1 como adsorbente a pH de 1,25 unidades y el CAG a pH de 2,14 unidades.

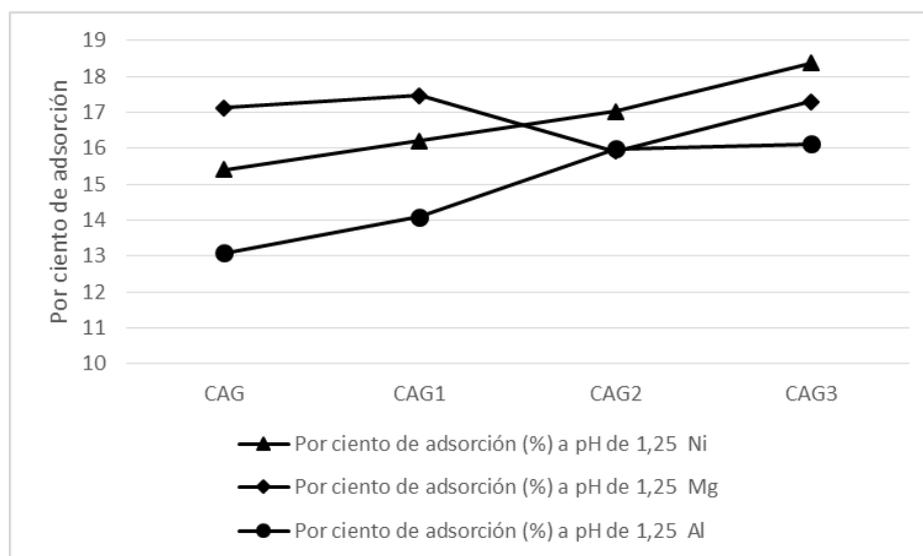


Gráfico 3.22 Porcentaje de adsorción a pH de 1,25 unidades.

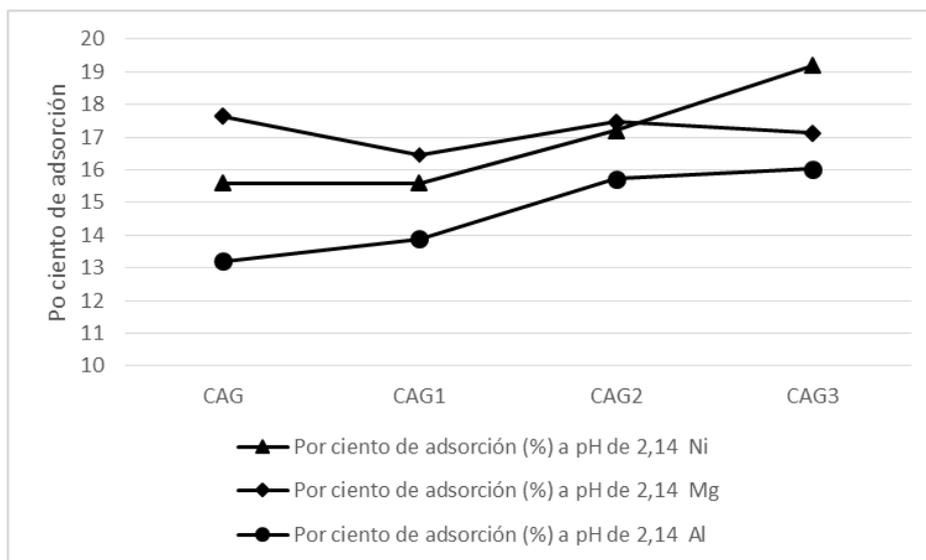


Gráfico 3.23 Porcentaje de adsorción a pH de 2,14 unidades.

En el gráfico 3.24 se evidencia el incremento porcentual de la capacidad de adsorción en relación al valor determinado para el material adsorbente sin modificar (CAG). El aumento de este parámetro alcanza su valor máximo para el CAG3, incrementándose en un 19,30 y un 23,08 % a pH inicial de 1,25 y 2,14 unidades respectivamente. Sin embargo a pesar de que con el máximo valor de pH se logren mayores incrementos, la capacidad de adsorción es inferior (0,240 mg/g) a la alcanzada cuando no se modifica el pH inicial de la solución (0,340 mg/g) producto a que el aumento de este parámetro origina una disminución en la concentración de los iones de níquel (II) presentes en el licor.

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

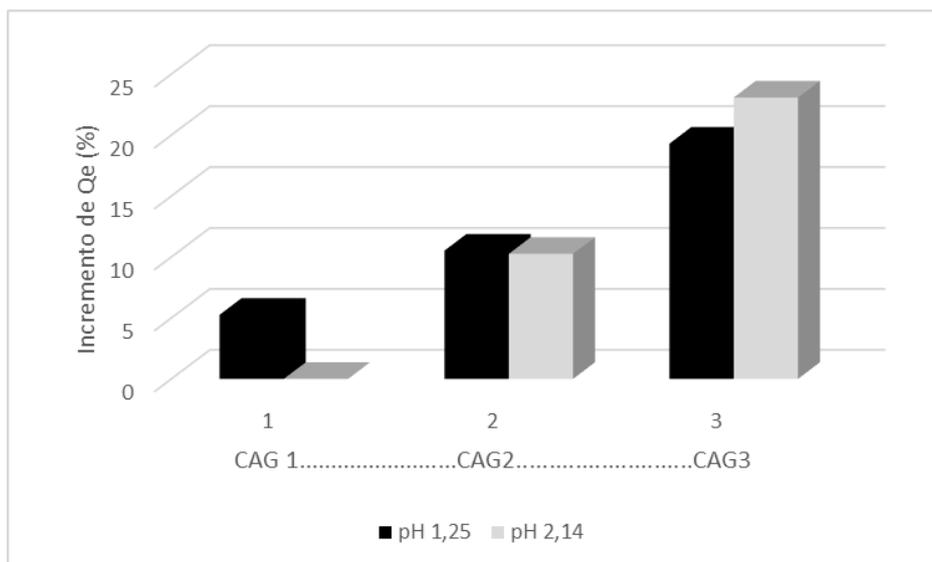


Gráfico 3.24 Incremento en la capacidad de adsorción.

3.5 Valoración económica y ambiental

El flujo volumétrico de licor residual que es vertido diariamente supera los 25 000 m³/día, lo que equivale a 25 000 000 L/día, en el cual la concentración promedio de níquel (II) durante el 2014 fue de 0,0307 g/L, implicando pérdidas de aproximadamente 767 500 g_{níquel}/día.

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

Mediante el proceso de adsorción con carbón activado se pudieran extraer de la solución 8475 g_{níquel}/día, lo que representaría un ingreso de 144,80 USD/día que equivale a 52 852 USD/anual. También implicaría una reducción en la carga contaminante de metales pesados que es vertido al río Cabañas, disminuyendo las afectaciones al ecosistema de la región y ayudando al aprovechamiento racional e integral de los recursos naturales.

CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3

- La modificación química del carbón activado de conchas de coco origina un incremento de los grupos ácidos (carboxílicos, lactonas y fenoles) existentes en la superficie del material adsorbente.
- El proceso de adsorción del níquel (II) a partir de soluciones modeladas es descrito por los modelos de Langmuir y Freundlich, formándose monocapas o múltiples capas del adsorbato sobre la superficie del 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) producto a la creación de interacciones específicas con el material adsorbente.
- El mecanismo de adsorción de los iones de níquel (II) está determinado por las interacciones con los grupos superficiales ácidos y el intercambio iónico. En soluciones modeladas se observan también las atracciones electrostáticas cuando el pH de la solución es mayor que el pH en el punto de carga cero.

CONCLUSIONES

- El tratamiento del carbón activado de conchas de coco con soluciones de ácido nítrico incrementa los grupos superficiales ácidos existentes en la superficie de material adsorbente de forma proporcional a la concentración de la solución oxidante, estos procesos originan una disminución del área superficial, el pH, el pH en el punto de carga cero, las cenizas y el contenido de compuestos solubles en agua y en ácido.
- El proceso de adsorción del níquel (II) a partir de soluciones modeladas es descrito por los modelos de Langmuir y Freundlich. Tanto en estas soluciones como con licor ácido residual, el incremento de los grupos superficiales ácidos en la superficie del carbón activado provoca un aumento de la capacidad de adsorción y porcentajes de remoción del níquel (II). El mayor incremento en la capacidad de adsorción con el licor residual se obtiene para el CAG3 aumentando en un 19,30 % y un 23,08 % a pH de 1,25 y 2,14 unidades respectivamente.
- El mecanismo de adsorción de los iones de níquel (II) está determinado por las interacciones específicas con los grupos superficiales ácidos y el intercambio iónico. En soluciones modeladas se observan también atracciones electrostáticas cuando el pH de la solución es mayor que el pH en el punto de carga cero.

RECOMENDACIONES

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

BIBLIOGRAFÍA

1. AHMADPOUR A. et. al. “Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull”. Journal of Hazardous Materials [Documento online] 2009, vol. 166, no. 2–3, pp. 925–930. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408018013>
2. AHMADZADEH T. M., MOHAMMADI T., “Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets.” Journal of Hazardous Materials [Documento online] 2011, vol. 185, no. 1, pp. 140–147. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410011672>
3. ATEHORTÚA E. A., GAVIRIA C. A., PEREZ S. J., “Recuperación de oro libre mediante su aglomeración con un agregado carbón-aceite.” Boletín de Ciencias de la Tierra [Documento online] 2006, no. 18, pp. 39-44. ISSN: 0120-3630. [ref. de 21 de octubre 2014]. Disponible en: www.redalyc.org/articulo.oa?id=169517424005
4. BARRABEITG R. V., LANDAZURY S., FERNÁNDEZ J. A., “Aprovechamiento integral del licor de desecho de la fábrica “Comandante Pedro Sotto Alba”. Informe de rendición de cuenta sobre el tema de investigación. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1990.
5. BARRABEIT R. V., GUTIÉRREZ “Obtención de compuestos de cromo y aluminio en forma de hidróxidos”. Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1991.
6. BARRABIA E., SOSA M., BASSAS R., “Estudio preliminar de una variante de recuperación de valores metálicos a partir del licor ácido de la ECPSA”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1997.
7. BLANCO A. O., et. al. “Afectaciones causadas a la población por los residuales de la ECPSA - Moa Nickel S.A”. Poder Popular. Moa, 2002.
8. 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>
9. BOEHM H. P., “Chemical Identification of Surface Groups.” *Advances in Catalysis* [Documento online] 1966, vol. 16, pp. 179–274. [ref. de 13 de noviembre 2014] Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622394900310>
 10. 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>
 11. BOEHM H. P. “Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment.” *Carbon* [Documento online] 2002, vol. 40, no. 2, pp. 145–149. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622301001658>
 12. CHALKLEY M. E., “Deposición de colas en aguas profundas”. Trabajo presentado por Sherrit International Corporation a la Conferencia de Sinergia. Moa Nickel S.A., com. esc. Moa, 2000.
 13. 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.
 14. CONTRERAS J. et. al., “Capacidad adsorptiva del carbón activado preparado a partir del bagazo de la caña de azúcar para la adsorción de fenol, 2-clorofenol, 2-nitrofenol y 2,4-dimetilfenol”. *Ciencia* [Documento online] 2008, vol.16, no.1, Maracaibo mar. ISSN 1315-2076. [ref. de 2 de octubre 2014]. Disponible en: http://www2.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1315-20762008000100016&lng=es&nrm=i. Fecha: 02/10/2014.
 15. Colectivo de Autores, “Química Libro de Datos.” Impreso por la empresa “Osvaldo Sánchez”, 1977.
 16. 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.

17. DAIFULLAH A. A., YAKOUT M. S., ELREEFY A. S., “Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw.” *Journal of Hazardous Materials* [Documento online] 2007, vol. 147, no. 1–2, pp. 633–643. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407001240>
18. EWECHAROEN A., et. al. “Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbón.” *Journal of Hazardous Materials* [Documento online] 2009, vol. 171, pp. 335–339. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: www.elsevier.com/locate/jhazmat
19. Ficha Técnica del Carbón Activado de Cascarón de Coco. Ministerio del Interior. Empresa PROVARI, UEB PROVARI - Carbón Activado. Baracoa, Guantánamo.
20. FIFFE L., SANFELIZ M., SOSA M., “Influencia del pH y las concentraciones del agente precipitante sulfuro de sodio 0,1 y 1 mol /L, sobre la precipitación selectiva del licor residual en la ECPSA.” Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1999.
21. FIFFE L., SANFELIZ M., SOSA M., “Precipitación de hidróxido de hierro (III) a partir del licor residual en la ECPSA, con los agentes precipitantes hidróxido de amonio y el hidrogenosulfuro de amonio.” Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 2000.
22. FONSECA R. A., GIRALDO L., MORENO-PIRAJÁN J. C., “Estudio cinético de la adsorción de Ni²⁺ desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos de residuos de tuza de maíz (*Zea mays*).” *Afinidad* LXXI [Documento online] 2014, 567, pp. 207-213. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/281136>
23. FORTUNA G., CLEGER F., “Recuperación del hierro y manganeso en licores de desecho”. Informe Técnico. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1993.
24. GAFAROV R., LÓPEZ I., “Aplicación Industrial de la tecnología de lavado del mineral lixiviado en el licor de desecho WL”. Informe Técnico. Centro de Investigación y Proyecto de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1978.

25. GARCÍA A. N., “Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales.” [Documento online] Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias. Universidad de Oviedo, 2014. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: http://digital.csic.es/bitstream/10261/103330/1/Tesis_Natalia%20Garc%C3%ADa%20Asenjo.pdf
26. GARCÍA R. S., LABADIÉ J. M., “Remoción del sulfuro de hidrógeno del licor residual por tratamiento con coral en la ECPSA”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1985.
27. GARCÍA R. S., LABADIÉ J. M., “Precipitación de los compuestos mayoritarios de aluminio, cromo (VI) y zinc en el licor residual de la ECPSA.” Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1986.
28. GARCÍA R. S., LABADIÉ J. M., “Tratamiento de residuales de la ECPSA con óxido de calcio”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1987.
29. GARCÍA R., LABADIÉ J., “Tratamiento de residuales de la ECPSA”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1989.
30. GARCÍA R. S., LABADIÉ J. M., “Precipitación conjunta de compuestos de níquel (II), hierro (III), cobalto (II) y manganeso (II) de licores residuales de la ECPSA”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1990.
31. GARCÍA Y., SOSA M., “Influencia del pH y las concentraciones de los agentes precipitantes, sulfuro de sodio, hidróxido de amonio e hidrogenosulfuro de amonio, sobre la precipitación selectiva”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1998.
32. GARCÍA Y., SOSA M., “Precipitación del hidróxido de hierro (III) con hidróxido de amonio como agentes precipitantes, en la primera etapa, a un pH de 3,5 unidades”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1998.
33. GRANDA O., “Procedimiento para la descontaminación de efluentes ácidos.” Certificado de Autor de Invención de Cuba No. 2/85. Oficina Cubana de Propiedad Industrial. La Habana, 1985.

34. GRANDA O., “Aprovechamiento de la serpentina niquelífera en la neutralización del WL.” Informe de Investigación. Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1986.
35. GRANDA O., ASTORGA J., HERNÁNDEZ I., “Evaluación técnico – económica preliminar sobre el tratamiento del licor residual de la ECPSA con Serpentina Calcinada”. Informe Técnico. Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1988.
36. GUERRERO et. al., “Estudio preliminar del tratamiento del residual líquido (WL) de la empresa “Comandante Pedro Sotto Alba” Moa Nickel S.A. mediante el proceso de separación por membranas. Revista Tecnología Química, 2006, vol. XXVI, no. 2.
37. HONGJUAN WANG, et. al. “Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II).” Journal of Colloid and Interface Science [Documento online] 2007, vol. 316, no. 2, pp. 277–283. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707010636>
38. HUANG C.-C., LI H.-S., CHEN C.-H., “Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia.” Journal of Hazardous Materials, [Documento online] 2008, vol. 159, no. 2–3, pp. 523–527. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408002860>
39. KANDAH I. M., MEUNIER J.-L., “Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes.” Journal of Hazardous Materials [Documento online] 2007, vol. 146, no. 1–2, pp. 283–288. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014762> Fecha:
40. KAY A., MICHEL F., “Disolución del óxido de magnesio activo de la serpentina calcinada”. Informe Técnico. Centro de Investigación y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1978.
41. 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.
42. LANDAZURY S., “Proceso de tratamiento del licor WL con amoníaco”. Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1973.
 43. LANDAZURY S., “Proceso de tratamiento del WL con Amoníaco Vía formación de Sulfato de Hidróxido de Aluminio y Cromo”. Investigación presentada por la Universidad de Oriente al Taller sobre Tratamiento del Licor Residual WL. Moa Nickel S.A. (Pedro Sotto Alba), 1995.
 44. LASSER et. al., “Eliminación del efecto nocivo de la acidez final del licor WL”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1973.
 45. LEAL L., MARTÍN M., “Utilización de la serpentina como neutralizante del licor WL”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1988.
 46. 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>
 47. 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>
 48. MAGAÑA I. L., “Equilibrio de adsorción de cobalto y níquel a bajas concentraciones con carbón activado de conchas de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2011.
 49. Colectivo de autores, “Manual del Carbón Activo”. Universidad de Sevilla [Documento online] 2005. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en:
www.aguapedia.net

50. MASTRAPA, GONZÁLEZ A., SOSA M., “Consideraciones sobre la cinética de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto con hidrogenosulfuro de sodio.” Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2004.
51. MATOS T. R., HING C. R., “Aspectos fundamentales de la Química Física”. Tomo II. Primera reimpresión: Editorial Félix Varela, La Habana, 2010. ISBN 959-07-0226-0 Obra completa. ISBN 959-07-0254-6 Tomo II.
52. MIRANDA A., LABRADA A., SOSA M., “Influencia de la temperatura, velocidad de agitación y concentración del reactivo hidrogenosulfuro de sodio sobre la precipitación de los sulfuros metálicos. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2002.
53. MORRELL A., “Desarrollo de una metodología para la descontaminación del WL y recuperación de algunos valores metálicos”. Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1990.
54. MYERS D., “Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications”. Second Edition. Copyright 1999 John Wiley & Sons. ISBNs: 0-471-33060-4 (Hardback); 0-471-23499-0 (Electronic).
55. NICÓ R. I., “Estudio preliminar de la adsorción de níquel y cobalto utilizando carbón vegetal de conchas de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2009.
56. NOA I. N., “Estudio preliminar de la adsorción de níquel utilizando carbón activado de conchas de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2010.
57. ONYEKWERE N. F., et. al. “Pore structure and surface functional groups on six tropical fruit nutshell active carbons.” Bioremediation, Biodiversity and Bioavailability [CD - ROM] 2009, vol. 3, no. 2, pp. 89-95.
58. OQUENDO H. I., “Adsorción de Níquel y Cobalto en carbón activado de cascarón de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2010.
59. PARK S.-J. et. al. “Effect of acidic treatment on metal adsorptions of pitch-based activated carbon fibers.” Journal of Colloid and Interface Science [Documento online] 2004, vol. 275, no. 1, pp. 342–344. [ref. de 13 de

- noviembre 2014]. Disponible en:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704000566>
60. PARK S.-J., KIM Y.-M., “Adsorption behaviors of heavy metal ions onto electrochemically oxidized activated carbon fibers.” *Materials Science and Engineering: A* [Documento online] 2005, vol. 391, No. 1–2, pp. 121–123. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509304011219>
61. 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.
62. QUEMAUC, CHOW, “Factibilidad de la neutralización del licor residual a altas temperaturas con serpentina tratada”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1976.
63. RODRÍGUEZ E. P., “Modificación y caracterización calorimétrica de carbón activado granular, para la remoción del Cd (II) y el Ni (II) en adsorción simple y competitiva.” Trabajo investigativo presentado como requisito parcial para optar por el título de Magister en Ciencias-Química. Universidad Nacional de Colombia, 2011.
64. RODRÍGUEZ E. P., GIRALDO L., MORENO-PIRAJÁN J. C., “Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con soluciones de HNO₃ y H₂O₂ sobre la remoción de cadmio (II) en solución acuosa.” *Afinidad LXXI* [Documento online] 2014, 565, pp. 49-56. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en:
<http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/276503> Fecha: 13/11/2014.
65. RODRÍGUEZ J. E., “Investigaciones básicas para la evaluación de la factibilidad de la disposición de las colas y el licor residual de la planta Pedro Sotto Alba en mares profundos al NE de Moa. Resultados preliminares”. Trabajo presentado por CESIGMA, S.A. a la Conferencia de Sinergia. Moa Nickel S.A., com. esc., 2000.
66. LARA R. A., GONZÁLES M., “Química para Ingenieros.” Segunda Edición, 1975. Editorial Pueblo y Educación.

67. SHIM J.-W., PARK S.-J., RYU S.-K., “Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers.” Carbon [Documento online] 2001, vol. 39, no. 11, pp. 1635–1642. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622300002906>
68. SIFONTES S. A., “Estudio sobre la utilización del licor de desecho de la Planta de Precipitación de Sulfuros como sustituto del agua de lavado del sistema CCD”. Informe de Investigación. Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”. Moa, 1974.
69. SIFONTES S., CHAVIANO L., “Determinación de las condiciones óptimas para la neutralización y el saneamiento del licor WL con carbonato de calcio.” Informe Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1975.
70. SIFONTES S. A., “Utilización del licor de la Planta de Precipitación de Sulfuros como sustituto del agua del sistema de lavado a contracorriente (CCD)”. Informe de Investigación. Empresa “Comandante Pedro Sotto Alba”. Moa, 1983.
71. SOBOL et. al., “Utilización del licor WL al 60 % para el lavado de las colas del mineral laterítico”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1977.
72. SOBOL et. al., “Utilización del licor WL al 40 % para el lavado de las colas del mineral laterítico”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1978.
73. SOBOL et. al., “Utilización del licor WL al 20 % para el lavado de las colas del mineral limonítico”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1981.
74. SOSA M. M., “Regularidades físico químicas en la recuperación de las principales especies metálicas del licor residual de la empresa Comandante Pedro Sotto Alba, Moa Nickel. S.A.” Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2006.
75. STAFIEJ A., PYRZYNSKA K., “Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes.” Separation and Purification Technology [Documento online] 2007,

- vol. 58, no. 1, pp. 49–52. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607003127>
76. SURI E., SOSA M., “Recuperación de cromo y aluminio en forma de sales dobles”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2001.
77. TAO X., XIAOQIN L., “Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb^{2+} from Aqueous Solution.” Chinese Journal of Chemical Engineering [Documento online] 2008, vol. 16, no. 3, pp. 401–406 . [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954108600968>
78. 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.
79. VERLA A. W., et. al. “Preparation and characterization of activated carbon from fluted pumpkin (*telfairia occidentalis* hook.f) seed shell.” Asian Journal of Natural & Applied Science [Documento online] 2012, vol. 1, no. 3. ISSN: 2186-8476, ISSN: 2186-8468 print. [ref. de 2 de octubre 2014]. Disponible en:
www.lena-luna.co.jp
80. ZHAO N. et. al. “Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI).” Chemical Engineering Journal [Documento online] 2005, vol. 115, no. 1–2, pp. 133–138. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894705003396>
81. Precio internacional del níquel. [Documento online] [ref. de 20 de marzo 2014]. Disponible en: <http://www.portalminero.com>

Anexos

Anexo 1. Características del licor ácido residual (WL) durante el 2014

Tabla 1. Características del WL durante el 2014

Concentración de las especies químicas (g/L)				
Día	Ni	Co	Mn	Fe
01-01-2014	0,028	0,0066	2,185	1,15
02-01-2014	0,0235	0,0055	2,11	1,1
03-01-2014	0,0245	0,0053	2,105	1,03
04-01-2014	0,0275	0,0064	2,115	1,27
05-01-2014	0,024	0,0054	2,04	1,11
06-01-2014	0,0285	0,00585	1,885	1,1
07-01-2014	0,029	0,00615	2,115	1,28
08-01-2014	0,029	0,0055	2,07	1,31
09-01-2014	0,0295	0,0056	2,02	1,27
10-01-2014	0,034	0,00635	1,92	1,18
11-01-2014	0,0395	0,00655	1,975	1,19
12-01-2014	0,0325	0,0052	2,02	1,24
13-01-2014	0,0215	0,0036	1,83	1,4
14-01-2014	0,0215	0,0034	1,67	1,27
15-01-2014	0,021	0,00395	1,86	1,29
16-01-2014	0,032	0,00435	1,605	1,08
17-01-2014	0,0315	0,0044	1,84	1,13
18-01-2014	0,025	0,00455	1,92	1,2
19-01-2014	0,036	0,0068	1,855	1,18
20-01-2014	0,027	0,00395	1,78	1,16
21-01-2014	0,0255	0,0039	1,74	1,11
22-01-2014	0,021	0,0032	1,635	1,09
23-01-2014	0,027	0,00455	1,81	1,16
24-01-2014	0,024	0,0052	2,06	1,29
25-01-2014	0,0275	0,00575	2,07	1,43
26-01-2014	0,0305	0,00575	2,08	1,45
27-01-2014	0,028	0,005	2,045	1,45
28-01-2014	0,0305	0,00545	2,03	1,45
29-01-2014	0,028	0,0063	2,16	1,52
30-01-2014	0,0305	0,00595	2,045	1,47
31-01-2014	0,032	0,0062	2,05	1,45
01-02-2014	0,032	0,006	2,045	1,35
02-02-2014	0,04	0,00625	2,055	1,38
03-02-2014	0,0505	0,0072	1,86	1,27
04-02-2014	0,054	0,0076	1,975	1,44
05-02-2014	0,0365	0,0057	1,99	1,43

Tabla 1. Continuación

Concentración de las especies químicas (g/L)				
Día	Ni	Co	Mn	Fe
06-02-2014	0,0315	0,00565	1,94	1,42
07-02-2014	0,0315	0,00505	1,95	1,48
08-02-2014	0,034	0,0063	1,97	1,64
09-02-2014	0,039	0,00665	1,995	1,71
10-02-2014	0,0375	0,0069	1,96	1,5
11-02-2014	0,0435	0,00725	1,93	1,44
12-02-2014	0,0275	0,0055	2,03	1,43
13-02-2014	0,0285	0,00455	1,99	1,46
14-02-2014	0,025	0,00515	1,93	1,56
15-02-2014	0,0395	0,0051	1,915	1,45
16-02-2014	0,0235	0,00425	1,875	1,45
17-02-2014	0,0245	0,0049	1,855	1,45
18-02-2014	0,0215	0,0042	1,83	1,4
19-02-2014	0,022	0,0041	1,775	1,4
20-02-2014	0,021	0,00395	1,74	1,4
21-02-2014	0,0195	0,00385	1,835	1,47
22-02-2014	0,0195	0,00365	1,765	1,43
23-02-2014	0,0245	0,004	1,885	1,46
24-02-2014	0,026	0,0045	1,865	1,45
25-02-2014	0,0235	0,00435	1,805	1,35
26-02-2014	0,027	0,00465	1,865	1,34
27-02-2014	0,0365	0,0047	1,815	1,28
28-02-2014	0,0255	0,00445	1,87	1,33
01-03-2014	0,0235	0,004	1,89	1,31
02-03-2014	0,028	0,00435	1,9	1,25
03-03-2014	0,0285	0,00445	1,895	1,21
04-03-2014	0,027	0,0052	1,91	1,23
05-03-2014	0,031	0,00595	2,045	1,29
06-03-2014	0,0285	0,0049	2,02	1,25
07-03-2014	0,0355	0,0056	2,02	1,25
08-03-2014	0,0325	0,00585	2,16	1,23
09-03-2014	0,0255	0,00535	2,11	1,2
10-03-2014	0,021	0,0042	2,14	1,16
11-03-2014	0,022	0,00445	2,05	1,11
12-03-2014	0,02	0,0037	2,05	1,06
13-03-2014	0,031	0,0041	2,105	1,09

Tabla 1. Continuación

Concentración de las especies químicas (g/L)				
Día	Ni	Co	Mn	Fe
14-03-2014	0,024	0,0043	2,145	1,05
15-03-2014	0,024	0,00395	2,1	1
16-03-2014	0,0215	0,00355	1,995	0,94
17-03-2014	0,021	0,0035	2,065	0,98
18-03-2014	0,0225	0,0041	2,195	1,06
19-03-2014	0,022	0,00415	2,12	1,07
20-03-2014	0,0245	0,00405	2,12	1,07
21-03-2014	0,029	0,0051	2,15	1,18
22-03-2014	0,0305	0,0044	2,14	1,19
23-03-2014	0,0325	0,005	1,83	1,07
24-03-2014	0,0265	0,0045	2,17	1,26
25-03-2014	0,029	0,00515	2,235	1,35
26-03-2014	0,027	0,0044	2,16	1,4
27-03-2014	0,03	0,0045	2,225	1,53
28-03-2014	0,03	0,0052	2,21	1,37
29-03-2014	0,0255	0,0042	2,18	1,37
30-03-2014	0,027	0,0045	2,16	1,35
31-03-2014	0,025	0,0039	2,07	1,32
01-04-2014	0,036	0,00425	2,1	1,34
02-04-2014	0,0275	0,0042	2,17	1,22
03-04-2014	0,025	0,00485	2,16	1,17
04-04-2014	0,028	0,0046	2,225	1,08
05-04-2014	0,029	0,00495	2,17	1,09
06-04-2014	0,03	0,00505	2,265	1,19
07-04-2014	0,0315	0,005	2,31	1,23
08-04-2014	0,0295	0,0047	2,275	1,29
09-04-2014	0,0415	0,0048	2,22	1,24
10-04-2014	0,028	0,0043	2,26	1,23
11-04-2014	0,029	0,00425	2,1	1,15
12-04-2014	0,025	0,0041	2,29	1,12
13-04-2014	0,03	0,005	2,365	1,14
14-04-2014	0,028	0,00445	2,4	1,18
15-04-2014	0,0305	0,0053	2,345	1,14
16-04-2014	0,0275	0,0043	2,36	1,07
17-04-2014	0,025	0,00415	2,38	1,15
18-04-2014	0,0305	0,0048	2,335	1,18

Tabla 1. Continuación

Concentración de las especies químicas (g/L)				
Día	Ni	Co	Mn	Fe
19-04-2014	0,022	0,00345	2,25	1,13
20-04-2014	0,0255	0,00375	2,245	1,08
21-04-2014	0,0225	0,0035	2,225	1,1
22-04-2014	0,0255	0,00395	2,285	1,17
23-04-2014	0,0285	0,0047	2,345	1,32
24-04-2014	0,032	0,005	2,28	1,43
25-04-2014	0,0285	0,0042	2,285	1,49
26-04-2014	0,0285	0,00405	2,29	1,42
27-04-2014	0,025	0,0042	2,28	1,39
28-04-2014	0,0245	0,0037	2,27	1,36
29-04-2014	0,0225	0,0035	2,245	1,29
30-04-2014	0,028	0,0045	2,33	1,31
01-05-2014	0,0255	0,0039	2,24	1,25
02-05-2014	0,0245	0,00385	2,22	1,21
03-05-2014	0,0265	0,0041	2,175	1,22
04-05-2014	0,0255	0,00405	2,215	1,23
05-05-2014	0,029	0,0044	2,17	1,21
06-05-2014	0,0285	0,00445	2,145	1,15
07-05-2014	0,0335	0,00475	2,2	1,19
08-05-2014	0,023	0,0036	2,255	1,24
09-05-2014	0,0295	0,0047	2,18	1,29
10-05-2014	0,029	0,0052	2,265	1,34
11-05-2014	0,029	0,0051	2,28	1,3
13-05-2014	0,033	0,0053	2,26	1,15
14-05-2014	0,0305	0,00415	2,195	1,02
15-05-2014	0,0255	0,0036	2,26	1,03
16-05-2014	0,0245	0,00395	2,29	1,17
18-05-2014	0,0245	0,00405	2,14	1,14
19-05-2014	0,0245	0,0042	2,185	1,18
20-05-2014	0,026	0,0041	2,185	1,25
21-05-2014	0,034	0,00405	2,195	1,31
22-05-2014	0,024	0,00405	2,17	1,37
23-05-2014	0,0265	0,004	2,12	1,3
24-05-2014	0,029	0,00415	2,105	1,27
25-05-2014	0,0305	0,00485	2,12	1,18
26-05-2014	0,0335	0,00515	2,11	1,13

Tabla 1. Continuación

Concentración de las especies químicas (g/L)				
Día	Ni	Co	Mn	Fe
27-05-2014	0,0295	0,00455	2,09	1,02
28-05-2014	0,0315	0,0052	2,09	1,02
29-05-2014	0,0285	0,00475	2,185	1,04
30-05-2014	0,031	0,0046	2,14	1,05
31-05-2014	0,027	0,00445	2,215	1,08
01-06-2014	0,033	0,00485	2,17	1,09
02-06-2014	0,033	0,00585	2,335	1,25
03-06-2014	0,032	0,0055	2,355	1,39
04-06-2014	0,0305	0,00445	2,255	1,31
05-06-2014	0,031	0,0051	2,38	1,32
06-06-2014	0,032	0,0063	2,47	1,31
07-06-2014	0,028	0,0052	2,45	1,34
08-06-2014	0,031	0,00565	2,39	1,31
09-06-2014	0,0295	0,00545	2,345	1,25
10-06-2014	0,03	0,00535	2,355	1,16
11-06-2014	0,0385	0,00615	2,395	1,22
12-06-2014	0,036	0,00655	2,48	1,29
13-06-2014	0,0365	0,00725	2,44	1,31
14-06-2014	0,0355	0,0073	2,45	1,3
15-06-2014	0,041	0,0067	2,42	1,23
16-06-2014	0,0275	0,0053	1,77	0,91
17-06-2014	0,0345	0,0071	2,385	1,28
18-06-2014	0,0375	0,00685	2,35	1,3
19-06-2014	0,0385	0,0051	2,325	1,28
20-06-2014	0,0325	0,00655	2,225	1,22
21-06-2014	0,036	0,007	2,34	1,21
22-06-2014	0,0315	0,0062	2,175	1,16
23-06-2014	0,0345	0,00705	2,185	1,08
24-06-2014	0,035	0,00715	2,135	1,06
25-06-2014	0,0275	0,0052	2,225	1,08
26-06-2014	0,036	0,00645	2,2	1,04
27-06-2014	0,034	0,0058	2,07	1,04
28-06-2014	0,0385	0,0057	2,09	1,04
29-06-2014	0,0325	0,0059	2,045	0,99
30-06-2014	0,039	0,0071	2,05	1
01-07-2014	0,0405	0,00715	1,98	0,94

Tabla 1. Continuación

Concentración de las especies químicas (g/L)				
Día	Ni	Co	Mn	Fe
02-07-2014	0,029	0,00525	1,795	0,97
03-07-2014	0,032	0,00615	2,19	1,02
04-07-2014	0,037	0,00715	2,13	1,01
05-07-2014	0,037	0,00745	2,145	1,02
06-07-2014	0,036	0,0072	2,27	1,1
07-07-2014	0,04	0,00905	2,38	1,19
08-07-2014	0,0435	0,0089	2,235	1,13
09-07-2014	0,035	0,0074	2,05	1,13
10-07-2014	0,035	0,0061	2,35	1,3
11-07-2014	0,039	0,00755	2,345	1,38
12-07-2014	0,05	0,01025	2,355	1,4
13-07-2014	0,0405	0,0082	2,11	1,3
14-07-2014	0,044	0,0087	2,305	1,35
15-07-2014	0,04	0,00815	2,175	1,26
16-07-2014	0,0365	0,00735	2,24	1,28
17-07-2014	0,038	0,0063	2,16	1,14
18-07-2014	0,04	0,0064	2,175	1,1
19-07-2014	0,038	0,00615	2,14	1,07
20-07-2014	0,0315	0,0069	2,27	1,09
21-07-2014	0,0385	0,0079	2,26	1,06
22-07-2014	0,041	0,0086	2,28	1,11
23-07-2014	0,0395	0,0085	2,35	1,09
24-07-2014	0,0375	0,00715	2,325	1,05
25-07-2014	0,033	0,00675	2,22	1,05
26-07-2014	0,036	0,00855	2,175	1,07
27-07-2014	0,034	0,00775	2,215	1,11
28-07-2014	0,0365	0,0083	2,145	1,15
29-07-2014	0,0395	0,00855	2,12	1,14
30-07-2014	0,0375	0,00595	2,145	1,16
31-07-2014	0,0315	0,00655	2,19	1,17
01-08-2014	0,038	0,0059	2,215	1,16
02-08-2014	0,0355	0,0048	2,23	1,11
03-08-2014	0,031	0,00525	2,305	1,22
04-08-2014	0,0365	0,0066	2,365	1,29
05-08-2014	0,0285	0,00535	2,325	1,29
06-08-2014	0,0315	0,00565	2,365	1,34

Tabla 1. Continuación

Concentración de las especies químicas (g/L)				
Día	Ni	Co	Mn	Fe
07-08-2014	0,035	0,0066	2,32	1,38
08-08-2014	0,028	0,0057	2,26	1,3
09-08-2014	0,029	0,0061	2,285	1,28
10-08-2014	0,0275	0,00565	2,2	1,19
11-08-2014	0,029	0,00575	2,175	1,12
12-08-2014	0,028	0,00555	2,34	0,98
13-08-2014	0,0315	0,0058	2,275	0,99
14-08-2014	0,035	0,00665	2,235	0,94
15-08-2014	0,0315	0,0061	2,2	1
16-08-2014	0,0375	0,0073	2,26	0,97
17-08-2014	0,0315	0,0064	2,35	0,98
18-08-2014	0,03	0,0061	2,175	0,84
19-08-2014	0,027	0,0052	2	0,75
20-08-2014	0,033	0,00655	2,285	0,93
21-08-2014	0,032	0,00595	2,29	0,9
22-08-2014	0,031	0,00585	2,295	0,99
23-08-2014	0,03	0,0066	2,335	1,01
24-08-2014	0,0295	0,0067	2,36	1,06
25-08-2014	0,0295	0,00635	2,365	1,08
26-08-2014	0,027	0,0065	2,315	1,07
27-08-2014	0,0305	0,00685	2,31	1,07
28-08-2014	0,032	0,0071	2,305	1,14
29-08-2014	0,0305	0,00695	2,325	1,28
30-08-2014	0,0295	0,00615	2,245	1,19
31-08-2014	0,033	0,007	2,36	1,25
01-09-2014	0,034	0,00735	2,46	1,31
02-09-2014	0,03	0,00655	2,405	1,29
03-09-2014	0,032	0,0063	2,38	1,29
06-09-2014	0,039	0,0065	2,45	1,27
07-09-2014	0,044	0,0081	2,435	1,4
08-09-2014	0,04	0,0068	2,495	1,45
09-09-2014	0,033	0,0064	2,5	1,46
10-09-2014	0,03	0,0053	2,42	1,4
11-09-2014	0,03	0,0056	2,285	1,39
12-09-2014	0,034	0,0059	2,25	1,34
13-09-2014	0,0335	0,0069	2,31	1,29

Tabla 1. Continuación

Concentración de las especies químicas (g/L)				
Día	Ni	Co	Mn	Fe
14-09-2014	0,032	0,00625	2,245	1,27
15-09-2014	0,04	0,00785	2,19	1,26
16-09-2014	0,0365	0,00655	2,23	1,32
17-09-2014	0,041	0,0082	2,335	1,32
18-09-2014	0,0375	0,00655	2,325	1,23
19-09-2014	0,033	0,00565	2,04	1,06
20-09-2014	0,032	0,00615	2,145	1,06
21-09-2014	0,04	0,0084	2,335	1,22
22-09-2014	0,045	0,00775	2,23	1,21
23-09-2014	0,0395	0,008	2,297	1,08
24-09-2014	0,036	0,00565	2,23	1,05
25-09-2014	0,033	0,0056	2,27	1,08
26-09-2014	0,033	0,0059	2,19	1,13
27-09-2014	0,0325	0,0054	2,195	1,12
28-09-2014	0,037	0,00665	2,185	1,24
29-09-2014	0,0395	0,00555	2,145	1,14
30-09-2014	0,039	0,00575	2,11	1,22
01-10-2014	0,035	0,00495	2,17	1,08
02-10-2014	0,0335	0,00605	2,19	1,21
03-10-2014	0,034	0,0062	2,13	1,2
04-10-2014	0,0345	0,00545	2,235	1,18
05-10-2014	0,0315	0,0062	2,24	1,17
06-10-2014	0,029	0,007	2,255	1,12
07-10-2014	0,0495	0,00875	2,35	1,13
08-10-2014	0,041	0,00765	2,06	1,06
09-10-2014	0,0335	0,0062	2,155	1,2
10-10-2014	0,0335	0,0064	2,1	1,18
11-10-2014	0,0305	0,00545	2,145	1,12
12-10-2014	0,0295	0,00585	2,275	1,21
13-10-2014	0,027	0,0041	1,85	0,98
14-10-2014	0,026	0,0054	2,025	1,16
15-10-2014	0,034	0,00675	2,305	1,33
16-10-2014	0,031	0,00595	2,29	1,33
17-10-2014	0,042	0,0081	2,27	1,3
18-10-2014	0,0345	0,00755	2,25	1,27
19-10-2014	0,0305	0,007	2,265	1,24

Tabla 1. Continuación

Concentración de las especies químicas (g/L)				
Día	Ni	Co	Mn	Fe
20-10-2014	0,03	0,0071	2,38	1,29
21-10-2014	0,0245	0,0057	2,105	1,12
22-10-2014	0,0315	0,0051	2,35	1,16
23-10-2014	0,041	0,00695	2,365	1,16
24-10-2014	0,0435	0,00715	2,375	1,22
25-10-2014	0,037	0,00575	2,335	1,17
26-10-2014	0,0385	0,0064	2,39	1,23
27-10-2014	0,0355	0,00705	2,4	1,28
28-10-2014	0,024	0,00565	2,445	1,25
29-10-2014	0,0265	0,00625	2,33	1,2
30-10-2014	0,0255	0,0059	2,325	1,18
31-10-2014	0,0305	0,00615	2,255	1,21
01-11-2014	0,035	0,00655	2,17	1,22
02-11-2014	0,037	0,0054	2,1	1,1
03-11-2014	0,033	0,0058	2,25	1,2
04-11-2014	0,036	0,0068	2,34	1,21
05-11-2014	0,0255	0,00555	2,37	1,19
06-11-2014	0,031	0,007	2,34	1,11
07-11-2014	0,0295	0,0046	1,955	0,99
08-11-2014	0,0295	0,00465	2,19	1,12
09-11-2014	0,0245	0,004	2,135	1,18
10-11-2014	0,024	0,00415	2,055	1,24
11-11-2014	0,0245	0,00435	2,09	1,22
12-11-2014	0,026	0,0045	2,08	1,22
13-11-2014	0,035	0,00495	2,115	1,18
15-11-2014	0,0205	0,00345	1,94	1,05
16-11-2014	0,027	0,00425	2,02	1,12
17-11-2014	0,0325	0,0047	2,065	1,16
18-11-2014	0,03	0,00475	2,035	1,18
19-11-2014	0,0305	0,00435	2	1,14
20-11-2014	0,0275	0,00415	1,94	1,04
21-11-2014	0,019	0,0036	2	1,08
22-11-2014	0,0225	0,0046	1,975	1,09
23-11-2014	0,02	0,0041	1,93	1,02
24-11-2014	0,022	0,0042	1,94	1,02
25-11-2014	0,022	0,0036	1,91	0,97

Tabla 1. Continuación

Concentración de las especies químicas (g/L)				
Día	Ni	Co	Mn	Fe
26-11-2014	0,0195	0,00325	1,9	1,01
27-11-2014	0,019	0,0036	1,91	1,01
28-11-2014	0,031	0,00565	2,075	1,15
29-11-2014	0,028	0,0042	1,92	1,03
30-11-2014	0,0275	0,0052	1,975	1,04
01-12-2014	0,0215	0,00435	1,885	1,04
02-12-2014	0,0235	0,00415	1,925	1,09
03-12-2014	0,024	0,0042	1,935	1
04-12-2014	0,032	0,00575	2,05	1,09
05-12-2014	0,0265	0,00525	2,26	1,2
06-12-2014	0,0265	0,00505	2,305	1,21
07-12-2014	0,0245	0,00555	2,265	1,2
08-12-2014	0,0225	0,0052	2,28	1,21
09-12-2014	0,028	0,00505	2,185	1,22
10-12-2014	0,032	0,0062	2,15	1,23
11-12-2014	0,0305	0,0052	2,26	1,16
12-12-2014	0,0265	0,00405	2,135	1,06
13-12-2014	0,024	0,0057	2,2	1,15
14-12-2014	0,0275	0,00645	2,215	1,09
15-12-2014	0,022	0,00465	2,28	1,16
16-12-2014	0,0245	0,0048	2,175	1,1
17-12-2014	0,0245	0,005	2,105	1,09
18-12-2014	0,0275	0,00435	2,16	1,07
19-12-2014	0,029	0,0052	2,185	1,06
20-12-2014	0,028	0,00595	2,26	1,15
21-12-2014	0,0265	0,00605	2,23	1,18
22-12-2014	0,0305	0,00585	2,155	1,17
23-12-2014	0,0325	0,00545	2,01	1,09

Anexo 2. Factor de corrección para el índice de yodo

Residual filtrate 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.