

Facultad de Metalurgia y Electromecánica Departamento de Metalurgia - Química

Adsorción de especies metálicas del licor ácido residual (WL) con carbón activado de cascarilla de café y cacao

Tesis presentada en opción al título de Máster en Metalurgia

Autora: Ing. Lorelis Milian Luperón Tutora: M.Sc. Mónica Hernández Rodríguez

> Moa 2019



Facultad de Metalurgia y Electromecánica Departamento de Metalurgia - Química

Adsorción de especies metálicas del licor ácido residual (WL) con carbón activado de cascarilla de café y cacao

Tesis presentada en opción al título de Máster en Metalurgia

Autora: Ing. Lorelis Milian Luperón Tutora: Dra.C. Mónica Hernández Rodríguez

> Moa 2019

Dedicatoria

Quiero dedicar este éxito:

- A lo más grande que tengo en la vida, mi hija que es mi mayor inspiración.
- A mis padres: mi adorable madre Loraine Luperón Figueroa, porque ella ha luchado incansablemente para ser de mi lo que soy hoy; y mi insustituible padre Elider Milian Guilarte, porque él ha sido para mí un ejemplo a seguir durante este tiempo. Ellos han dado todo por mi sin importar el esfuerzo ni el sacrificio y han hecho mi sueño una realidad.
- A mi querida y encantadora hermana porque ella ocupa gran parte de mi corazón y es la seguidora de mis pasos.
- A mi compañero, mi amigo, mi novio, Ronaldo Espinosa Alpajón por ser quien me ha acompañado en toda esta etapa, brindándome su apoyo y su amor incondicional y siendo mí guía en los buenos y malos momentos.
- ✤ A Dios porque él me da la fuerza, le fe y la seguridad para seguir adelante.

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a Dios por haberme permitido alcanzar este triunfo y a todas las personas que han ayudado y han hecho posible lograr mis objetivos:

- A mi mamá y mi papá por encaminarme y permitirme estar hoy donde estoy y por hacer de mí la mejor persona del mundo.
- A mi novio por incitarme a hacer buenas acciones y por su entrega incondicional para lograr mis propósitos.
- A mi tutora excepcional Mónica Hernández Rodríguez por brindarme su apoyo incondicional en todo momento, fue el eslabón principal de mi trabajo, sin ella no sería posible este éxito.
- A todos mis compañeros del departamento, en especial a Mercedes Sosa Martínez por acogerme e influir positivamente en mi crecimiento como profesional, a Lisandra Poll Legrá y Adriana Harman Oroceno, por su ayuda y apoyo.
- A mis suegros que fueron como mis padres durante todo este periodo y fueron incondicionales conmigo.
- A mi familia por cooperar conmigo en todo momento.
- A todas las personas que me acompañaron a lo largo de esta investigación, que de una forma u otra me ayudaron y que sería imposible mencionarlas a todas.

Pensamiento



La confianza en uno mismo es el primer peldaño para ascender por la escalera del éxito. Ralph Waldo Emerson

Resumen

En esta investigación se estudió el proceso de adsorción de los iones níquel(II) y cobalto(II) presentes en el licor ácido residual (WL), utilizando carbones activados de cascarillas de café y cacao pretratados con soluciones de sulfuro de sodio. El pretratamiento químico de los carbones activados disminuye los grupos funcionales superficiales, el contenido de oxígeno, humedad, cenizas y compuestos volátiles, aumenta el contenido de carbono total y fijo, azufre y sodio. Los carbones pretratados tienen un mejor desarrollo de mesoporosidad, mayor volumen de microporos, área superficial y volumen total de poros. El proceso de adsorción se llevó a cabo en tres etapas a 45 °C y relaciones sólido/líquido de 2,5 g/L, alcanzándose porcentajes de remoción entre 72 - 95 % para el níquel(II) y 76 - 90 % para el cobalto(II) durante la tercera etapa de adsorción. El mecanismo de adsorción para los iones níquel(II) y cobalto(II) se evaluó mediante modelos de isotermas de adsorción y las características termodinámicas del proceso. La adsorción de las especies metálicas es de naturaleza química (quimisorción), endotérmica y espontánea. El comportamiento del proceso se describe mejor mediante el modelo de Langmuir-Freundlich, indicando que puede ocurrir formándose mono- o múltiples capas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente. En un sistema multimetálico, la adsorción de los iones de níquel(II) y cobalto(II) se favorece para los carbones activados más mesoporosos, siguiendo la tendencia S-HAC> HAC> S-CAC> CAC. Los carbones activados pueden ser utilizados durante tres ciclos de adsorción-desorción, antes de que su capacidad de adsorción esté agotada.

Abstract

In this investigation, the adsorption process of the nickel(II) and cobalt(II) ions present in the residual acidic liquor (WL) was studied, using activated carbons from coffee husks and cocoa pretreated with sodium sulfide solutions. The chemical pretreatment of activated carbons decreases surface functional groups, oxygen content, moisture, ash and volatile compounds, increases the total and fixed carbon content, sulfur and sodium. Pretreated coals have a better development of mesoporosity, higher micropore volume, surface area and total pore volume. The adsorption process was carried out in three stages at 45 °C and solid/liquid ratios of 2.5 g/L, reaching removal rates between 72 – 95 % for nickel(II) and 76-90 % for cobalt(II) during the third stage of adsorption. The adsorption mechanism for nickel(II) and cobalt(II) ions was evaluated by adsorption isothermal models and thermodynamic characteristics of the process. The adsorption of metallic species is chemical (chemisorption), endothermic and spontaneous. The process behavior is best described by the Langmuir-Freundlich model, indicating that it can occur by forming mono- or multiple layers of the adsorbate on the surface of the adsorbent. In a multimetallic system, the adsorption of nickel(II) and cobalt(II) ions is favored for the most mesoporous activated carbons, following the trend S-HAC> HAC> S-CAC> CAC. Activated carbons can be used for three adsorption-desorption cycles, before their adsorption capacity is depleted.

Índice

Introducción
Capítulo 1 Revisión del proceso de producción y adsorción de carbón activado
1.1 Carbón activado
1.2 Producción de carbones activados6
1.3 Producción de carbón activado a partir de materiales de bajo costo y residuos agrícolas
1.3.1 Carbones activados a partir de biomasa de café
1.3.2 Carbones activados a partir de biomasa de cacao
1.3.3 Producción de carbón activado pretratado con sulfuro de sodio (Na2S) 13
1.4 Tecnologías de tratamiento del licor ácido residual (WL)15
1.5 Remoción de metales pesados mediante el proceso de adsorción. Carbón activado como adsorbente
1.6 Aspectos teóricos del proceso de adsorción22
1.6.1 Equilibrio de adsorción22
1.6.1.1 Isotermas de adsorción23
1.6.2 Termodinámica de la adsorción
1.7 Resumen del estado del arte
Capítulo 2 Materiales y métodos para la producción de carbón activado y estudios de adsorción
2.1 Reactivos químicos
2.2 Recolección de muestras
2.3 Producción de los carbones activados
2.3.1 Diseño estadístico para la producción de carbón activado29
2.3.2 Optimización de respuestas múltiples utilizando una función de deseabilidad
2.3.3 Producción de carbones activados pretratados con sulfuro de sodio
2.4 Caracterización del carbón activado32
2.5 Pruebas de adsorción
2.5.1 Pruebas de adsorción utilizando soluciones modeladas, ensayos de cribado35
2.5.2 Prueba de adsorción utilizando soluciones modeladas y el licor residual (WL)

2.5.2.1 Características del licor residual (WL)	
2.5.2.2 Pretratamiento del WL antes de realizar los ensayos de adsor	ción37
2.5.2.3 Evaluación del efecto de la dosis de adsorbente, etapas de adso temperatura para el licor ácido residual (WL)	o rción y 41
2.5.2.4 Estudio del mecanismo de adsorción en el sistema multimetáli	co 42
2.6 Pruebas de desorción	
2.7 Conclusiones del capítulo 2	43
Capítulo 3 Resultados y discusión: producción de carbón activado y estudio adsorción	•s de 44
3.1 Resultados del proceso de optimización de múltiples respuestas	44
3.1.1 Resultados del diseño factorial completo 2 ³ para la producción d CAC	e HAC y 44
3.1.2 Función de deseabilidad para la optimización de múltiples respue	stas49
3.2 Ensayos de cribado para los carbones activados pretratados con sulfu	ro de sodio
3.3 Caracterización de los materiales adsorbentes 3.4 Pruebas de adsorción en sistemas multimetálicos: soluciones modelad	
3.4.1 Resultados del pretratamiento para la muestra del WL	61
3.4.2 Relación sólido/líquido, etapas de adsorción y resultados del efect temperatura utilizando WL	xo de la 62
3.4.2.1 Relación sólido/líquido, resultados de las etapas de adsorción	62
3.4.3 Estudio del mecanismo de adsorción	67
3.4.3.1 Isotermas de adsorción	69
3.4.3.2 Resultados termodinámicos	73
3.5 Resultados de los ensayos de desorción	74
3.6 Evaluación económica	76
3.7 Efecto ambiental del tratamiento del WL	76
3.8 Conclusiones del capítulo 3	77
Conclusiones	78
Recomendaciones	79
Bibliografía	
Anexos	

Introducción

La presencia de metales pesados en recursos hídricos y suelos es uno de los problemas ambientales más graves del presente siglo, debido al creciente número de actividades industriales que involucran a estos elementos en sus procesos (Bhatnagar y Sillanpää 2010; Sotero y Alva 2013).

Los metales pesados se caracterizan por ser estables y persistentes en el ambiente, ya que no pueden ser degradados ni destruidos, además son tóxicos para diversas formas acuáticas de vida, incluso pueden llegar a ser un serio problema para la salud de los seres humanos (Taha et. al. 2011; Cardona et. al. 2013).

En Cuba, las principales fábricas metalúrgicas están ubicadas en el noreste de Holguín, dedicadas a la extracción de níquel y cobalto de los minerales lateríticos. La empresa Pedro Sotto Alba, durante la producción de sulfuros mixtos de níquel y cobalto, produce el licor ácido residual (WL), que se vierte en el río Cabaña sin ningún tratamiento, causando graves daños en el ecosistema de la región (Blanco et al. 2002).

Debido a la presencia de iones metálicos pesados (principalmente hierro, aluminio, manganeso, magnesio, níquel y cobalto) y bajo pH, el tratamiento de WL ha generado varias investigaciones (Sifontes y Chaviano 1975; Sóbol et al. 1978; García y Labadié 1990; Barrabeit & Gutiérrez 1991; Suri & Sosa 2001; Sosa 2006) para minimizar el impacto ambiental negativo en la región y para recuperar especies metálicas, principalmente níquel y cobalto por su valor y toxicidad. El níquel y el cobalto son metales pesados tecnológicamente importantes y comúnmente utilizados (Dwivedi et al. 2015; Kumar et al. 2011). Los niveles excesivos de níquel en el ambiente pueden causar fibrosis pulmonar, cáncer de pulmón, edema renal, dermatitis de la piel e inhibir muchas funciones enzimáticas (Kumar et al. 2011; Ademiluyi et al. 2016), mientras que el cobalto causa parálisis, diarrea y presión arterial baja, irritación pulmonar y defectos óseos (Ahmadpour et al. 2009). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), los valores de concentración "seguros" generales deben ser inferiores a 0,07 mg/L (*Guidelines for drinking-water quality, 2011*) y 0,05 mg/L (Ahmadpour et al. 2009) para los iones de níquel y cobalto, respectivamente.

A nivel internacional se han implementado métodos convencionales para remover metales pesados de las aguas industriales como: precipitación, tratamiento electroquímico, separación por membranas, coagulación - floculación, entre otros (Caviedes et. al. 2015; Castro de Esparza 2006; Gil 2012). Estos métodos de tratamiento poseen altos costos, alta producción de lodos y una remoción incompleta (Lara et. al. 2016), por tal razón se han estudiado nuevas tecnologías sostenibles para la remoción de metales, de manera que reemplacen los métodos convencionales de tratamiento de efluentes industriales por medio del uso de residuos agrícolas como adsorbentes de bajo costo, eficientes y reutilizables (Ronda et. al. 2013; Tejada et. al. 2013; Lim y Aris 2014; Vera et. al. 2015).

La adsorción con carbones activados es una tecnología que puede utilizarse para la remoción de especies metálicas. La capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes depende en gran medida de la naturaleza de la biomasa utilizada. Esta tecnología de separación ha sido estudiada en las últimas décadas como una alternativa promisoria para el tratamiento de aguas contaminadas con iones de metales pesados (Rao et. al. 2011). Entre las ventajas que presenta están: conversión de los desechos agrícolas en productos de valor agregado, bajo costo de la materia prima para la producción de materiales adsorbentes, alta eficiencia, minimización de productos químicos y lodos biológicos, regeneración de los biosorbentes y posibilidad de recuperación de las especies metálicas (Ding et. al. 2007; Nwabanne y Igbokwe 2012).

Varios estudios han intentado recuperar los iones níquel(II) y cobalto(II) de soluciones acuosas y aguas residuales (Periasamy y Namasivayam 1995; Penendo et al. 2015; Jain et al. 2015; Manals et al. 2016; Bohli y Ouederni 2016; Acevedo et al. 2017). Los autores han demostrado que la efectividad del tratamiento depende de las características texturales, físicas y químicas de los adsorbentes y las propiedades de los iones metálicos. Sin embargo, en los sistemas iónicos de múltiples metales en los que las capacidades de adsorción disminuyen debido a la competencia de los iones por los sitios de adsorción, la influencia de las características químicas y texturales de los adsorbentes y las propiedades de los iones en el mecanismo de adsorción no se han estudiado en profundidad. El bajo contenido de los iones níquel(II) y cobalto(II) en comparación con el resto de los iones metálicos tampoco se han tenido en cuenta.

Tradicionalmente, los carbones activados utilizados en el tratamiento de aguas residuales se obtienen a partir de carbón, lignito, madera o huesos de animales, pero recientemente, los residuos agrícolas han recibido mucha más atención como fuente barata para la producción de carbones activados (Altenor et al. 2009). El empleo de residuos agrícolas puede contribuir al desarrollo económico y reducir la contaminación ambiental, especialmente en los países en desarrollo (Ahmedna et al. 2000; Kumar 2006; Gonçalves et al. 2013). Además, su rentabilidad hace que esta alternativa sea más atractiva para su aplicación.

La región oriental de Cuba concentra más del 90 % de los cultivos de café y cacao, existe un interés especial en aumentar la productividad y las áreas de cultivo para contribuir al desarrollo económico del país. En este marco, se pretende lograr una cosecha de 22 000 y 3 000 toneladas de café y cacao para 2021 (Pérez 2015). Sin embargo, esto causará un aumento en los desechos de dichos materiales agrícolas, que se descargan en las áreas circundantes de las industrias de procesamiento. Estos desechos podrían convertirse en productos de valor agregado como carbones activados.

La aplicación de carbones activados en el proceso de adsorción está relacionada principalmente con su química de superficial y estructura de poros (Ariyadejwanich et al. 2003; Bhatnagar et al. 2013). Por lo tanto, el objetivo principal de las investigaciones en los últimos años es obtener carbones activados con grupos funcionales específicos en su superficie y/o mejorar la micro y mesoporosidad de los adsorbentes (Ariyadejwanich et al. 2003; Arami-Niya et al. 2011), mediante la modificación de la superficie utilizando técnicas como: tratamiento con ácido o base, impregnación con varios reactivos químicos y procesos térmicos (Bhatnagar et al. 2013; Jiang et al. 2008; Lin et al. 2013). El tratamiento químico de la activación previa de carbones activados produce más sitios activos en la estructura del carbón, que luego se pueden desarrollar en micro y mesoporos durante la activación con vapor (Hu et al. 2003; Ariyadejwanich et al. 2003; Carrier et al. 2012). El desarrollo de la estructura de los poros mejora la capacidad de adsorción del carbón activado, donde los mesoporos tienen un papel importante, actuando como las principales rutas de transporte del adsorbato a los microporos (Lyubchik et al. 2002; Carrier et al. 2012). Entre los reactivos químicos más utilizados para este propósito están ácido nítrico (HNO_3) , ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidroxido de sodio (NaOH), sin embargo, el sulfurro de sodio (Na₂S) ha sido menos estudiado (Karatza et al. 1996; Sych et

al. 2008; Yuan et al. 2004; Abdelouahab et al. 2014; Tan et Al. 2016) y su utilización hacia la producción de carbón activado de cáscaras de café y cacao todavía no se ha aplicado.

En este contexto, la **situación problema** es la necesidad de tratar el licor ácido residual (WL) de la tecnología del proceso de lixiviación ácida y convertir las cascarillas de café y cacao en productos de valor agregado, para disminuir el impacto ambiental negativo en Moa y las regiones donde se procesan dichos cultivos.

El **problema científico** de la investigación es la falta de información sobre el mecanismo de adsorción de los iones níquel(II) y cobalto(II) presentes en el licor ácido residual (WL), utilizando como adsorbentes los carbones activados de cascarillas de café y cacao pretratados con soluciones de sulfuro de sodio.

El **objetivo general** es determinar el mecanismo de adsorción y condiciones de operación adecuadas para la remoción de los iones níquel(II) y cobalto(II) presentes en el licor ácido residual (WL), utilizando carbones activados de cáscarillas de café y cacao pretratados con soluciones de sulfuro de sodio.

En base a este objetivo general, los objetivos específicos formulados son:

- Evaluar el efecto del tratamiento químico previo con soluciones de sulfuro de sodio en las características químicas y texturales de los carbones activados de las cáscarillas de café y cacao.
- 2. Determinar condiciones de operación adecuadas (etapas de adsorción, temperatura, relación sólido/líquido) para remover las especies de níquel(II) y cobalto(II) del licor ácido residual (WL), empleando carbones activados de cáscarillas de café y cacao pretratadas con soluciones de sulfuro de sodio.
- Determinar el mecanismo de adsorción de los iones níquel(II) y cobalto(II) presentes en el licor ácido residual (WL), utilizando carbones activados de cáscarillas de café y cacao pretratadas con soluciones de sulfuro de sodio.

El **objeto de estudio** es el proceso de adsorción de los iones níquel(II) y cobalto(II) en los carbones activados de cáscarillas de café y cacao pretratadas con soluciones de sulfuro de sodio. Mientras que el **campo de acción** es el mecanismo de adsorción y su relación con las características químicas y texturales de los carbones activados.

Como **hipótesis** para dar solución al problema planteado se establece que: si se determina el mecanismo de adsorción y condiciones de operación adecuadas para la remoción de los

iones níquel(II) y cobalto(II) en los carbones activados de cáscarillas de café y cacao pretratadas con soluciones de sulfuro de sodio, se podrá realizar una evaluación económica y medioambientaldel proceso de adsorcióncon vistas a disminuir el impacto ambiental negativo en Moa y las regiones rurales.

Los **métodos de investigación** utilizados son: análisis y síntesis, histórico-lógico, empírico (experimentación), hipotético-deductivo y matemático-estadístico.

Capítulo 1 Revisión del proceso de producción y adsorción de carbón activado

1.1 Carbón activado

Los materiales carbonosos resultan de la carbonización de materiales orgánicos a través de un tratamiento térmico en una atmósfera inerte a una temperatura requerida, produciéndose un aumento en el contenido de carbono y la disminución del contenido de heteroátomos (Marsh y Rodriguez 2006).El carbón activado es un término genérico para una familia de materiales carbonosos altamente porosos. El volumen de los poros en los carbones activados generalmente se define como mayor a 0,2 mL/g, mientras que las áreas de la superficie interna van desde algunos cientos de m²/g hasta más de miles de m²/g (Worch 2012).

1.2 Producción de carbones activados

Los carbones activados se producen generalmente en dos etapas: pirólisis y proceso de activación. Primeramente, algunos tratamientos previos podrían ser necesarios como trituración, tamizado, coagulación, lavado y mezcla, para preparar el material de entrada para la carbonización (pirólisis) y la etapa de activación (Menéndez y Martín 2006).

Después de los pretratamientos, se realiza el proceso de carbonización (pirólisis) a temperaturas entre 400 - 600 °C. La pirólisis es un proceso de descomposición termoquímica, que básicamente implica fenómenos de trasnferencia de masa, calor y reacciones químicas. Las reacciones químicas durante la pirólisis pueden dividirse en tres criterios diferentes (Yahya et al. 2015):

- Desvolatilización de biomasa: descomposición del sólido en gas, alquitrán y residuo sólido (carbón).
- Reacciones secundarias entre las especies de gas y alquitrán que se liberan.
- Reacciones heterogéneas entre el gas y sólido.

La descomposición de la biomasa para formar el carbón sólido generalmente ocurre durante la descomposición primaria a temperaturas entre 200 y 400 °C. Las reacciones secundarias proceden a ocurrir dentro de la matriz sólida con un aumento adicional de la temperatura. La descomposición de la hemicelulosa tiene lugar principalmente entre 250 y 350 °C, seguida de la descomposición de la celulosa, que se produce principalmente entre 325 y 400 °C. La lignina es el componente más estable y se descompone a un rango de

temperatura más alto, entre 300 y 550 °C (Kan et al. 2016). Para obtener una baja volatilización y un alto rendimiento de carbón, deben usarse tasas de calentamiento bajas (10 - 15 °C/min). Una menor velocidad de calentamiento aumentará la deshidratación y mejorará la estabilización de los componentes poliméricos (Nor et al. 2013). La Figura 1.1 muestra un esquema de reacción típico de la formación del carbón durante la pirólisis (Menéndez y Martín 2006).



Fig. 1.1 Esquema de reacción de la formación del carbón (Menéndez y Martín 2006).

Aunque los sistemas macromoleculares orgánicos carbonizan para obtener carbones microporosos, no maximizan su potencial poroso. Su capacidad de adsorción, medida como el volumen de microporos o área de superficie, es demasiado baja para aplicaciones comerciales. Además, puede ser necesario ampliar la porosidad existente para incluir microporos más amplios y algo de mesoporosidad. También, la porosidad dentro del carbón, que está cerrada a un adsorbato específico, puede abrirse para permitir el acceso a moléculas de adsorbato más grandes (Marsh y Rodriguez 2006).

Hay dos procesos industriales utilizados para maximizar el potencial de adsorción de un material orgánico original, natural o sintético. Primero, las modificaciones al carbón, después de su producción, mediante el uso de dos agentes gasificantes: dióxido de carbono y/o vapor de agua. Estos agentes extraen átomos de carbono de la estructura del carbón poroso. Este método de activación, completamente dentro de la fase gaseosa, se conoce como activación térmica o física (Marsh y Rodriguez 2006). En segundo lugar, se realizan modificaciones adecuadas al proceso de carbonización mediante la adición de agentes químicos como ácido fosfórico (H₃PO₄), cloruro de zinc (ZnCl₂), hidróxido de potasio (KOH) o carbonato de potasio (K₂CO₃). Estos procesos de activación se conocen como activación se conocen como

fino" de la porosidad del carbón, es posible combinar procesos de activación química y térmica para obtener un carbón activado deseado (Marsh y Rodriguez 2006).

1.3 Producción de carbón activado a partir de materiales de bajo costo y residuos agrícolas

1.3.1 Carbones activados a partir de biomasa de café

Baquero et al. (2003) estudiaron la producción de carbones activados (CAs) por pirólisis de las cáscaras de café en presencia de H₃PO₄ con relaciones de impregnación de 30, 60, 100 y 150 % en peso. El área superficial basado en método de Brunauer-Emmet-Teller (área superficial por BET) y el volumen total de poros aumentaron a medida que se incrementó la relación de impregnación, desde 700 a 1 402 m²/g y desde 0,36 a 1,25 cm³/g, respectivamente. Bajas relaciones de impregnación condujeron a la obtención de CAs esencialmente microporosos, con relaciones de impregnación intermedias se obtuvieron CAs con una distribución de tamaño de poro más amplia y con relaciones de impregnación altas se obtuvieron principalmente carbones mesoporosos. Namanea et al. (2005) produjeron CAs a partir del mismo precursor, mediante la activación química combinando los reactivos químicos ZnCl₂ y H₃PO₄. Las muestras fueron activadas a 600 °C durante 45 minutos. El área superficial y el volumen total de poros alcanzados fueron 640 m²/g y 0,95 cm³/g, respectivamente.

Olivera et al. (2009) usaron FeCl₃ como un nuevo agente activador para obtener CAs de las cáscaras de café. Las propiedades del CA obtenido se compararon utilizando como agente activador el ZnCl₂ y una mezcla de los dos agentes activadores mencionados en la misma proporción de masa 1:1 (solución de sal: cáscaras de café). La mezcla (FeCl₃-ZnCl₂) permitió la preparación de un CA con un área de superficie específica alta y poros más pequeños a 280 °C en comparación con el material adsorbente obtenido mediante la activación con ZnCl₂. Las áreas superficiales por BET para los carbones activados con ZnCl₂ y la mezcla de FeCl₃-ZnCl₂ fueron 1522 y 1347 m²/g, respectivamente. Azmier y Khabibor (2011) prepararon carbones activados de cáscaras de café (CHAC) por activación físicoquímica (solución de NaOH/gas de CO₂). El área superficial por BET y el volumen total de poros del CHAC fueron de 745,17 m²/g y 0,36 cm³/g, respectivamente. El proceso de activación fisicoquímica contribuyó a la obtención de elevadas áreas superficiales y

volumen total de poros de los CAs. La espectroscopia infrarroja (FTIR), análisis próximo y elemental mostró que la activación fisicoquímica aumentó el contenido de carbono fijo y disminuyó la humedad, los compuestos volátiles, los grupos funcionales y el contenido de heteroátomos de los CAs.

Boonamnuayvitaya et al. (2005) obtuvieron seis tipos de carbones activados a partir de residuos de café empleando varios agentes activadores (ZnCl₂, N₂, CO₂ y vapor de agua) para adsorber el formaldehído de una solución acuosa. El carbón activado preparado mediante la activación con ZnCl₂ y N₂ (CA:Zn-N₂), exhibió la mayor capacidad de adsorción debido a los grupos funcionales hidrófilos (O-H, C=O y C-O) detectados en la superficie. El carbón activado de café obtenido mediante la activación con ZnCl₂, N₂ y CO₂ (CA:Zn-N₂-CO₂) obtuvo la mayor área de superficial (914 \pm 21 m²/g) y el mayor volumen total de poros $(1,010 \pm 0,003 \text{ cm}^3/\text{g})$, pero adsorbió menos formaldehído que el adsorbente preparado a partir de la activación con ZnCl₂ y N₂ (CA:Zn-N₂). El CA:Zn-N₂-CO₂ contiene grupos hidrófobos de C–H y C=C. En consecuencia, la química de la superficie del carbón activado afectó significativamente la capacidad de adsorción. Boudrahem et al. (2009) estudiaron la producción de carbón activado utilizando el mismo precursor mediante el método de activación química con ZnCl₂. La condición óptima para preparar carbón activado microporoso con una elevada área de superficie (890 m^2/g) y volumen de poros (0,772 cm³/g) fue una relación de impregnación de 100 % en peso de ZnCl₂/residuo de café. Una proporción demasiado grande de ZnCl₂/residuo de café produce un ensanchamiento de los poros que provocó la obtención de una estructura de poros mesoporosa. Sin embargo, los grupos ácidos en la superficie del carbón aumentaron al incrementar la relación de impregnación hasta un 75 % en peso y luego disminuyen con el aumento posterior de la relación de impregnación a un 100 % en peso. Resultados opuestos fueron encontrados por Lan et al. (2011) durante el uso de residuos de café molido para preparar carbón activado por activación química con H₂SO₄ al 96 % en peso y relaciones de impregnación de 0,5, 1,5 y 2,5 % (ácido sulfúrico/ residuos de café). El aumento de la relación de impregnación de 0,5 a 2,5 % en peso produjo una disminución del área superficial desde 146,1 hasta 121,5 m^2/g .

En otros estudios desarrollado por Boudrahem et al. (2011) utilizando H_3PO_4 y ZnCl₂, encontraron que la estructura de los poros de estos carbones activados podía controlarse

fácilmente variando la proporción de agentes activadores utilizados en la activación. CAs con relaciones de impregnación desde cero a 100 % en peso (cloruro de zinc o ácido fosfórico/residuos de café) fueron obtenidos a 600 °C durante una hora de proceso de pirólisis bajo un flujo de nitrógeno. El uso posterior de cloruro de zinc o ácido fosfórico como agentes activadores incrementó el área superficial de los materiales adsorbentes desde 253 a 889 m²/g and desde 253 a 1003 m²/g al incrementar la relación de impregnación de cero a 100 % en peso, respectivamente. Khenniche y Aissani-Benissad (2010) prepararon cinco carbones activados variando la relación de agente activante (ZnCl₂/residuo de café) de cero a 100 % en peso. El carbón activado obtenido partir de la relación del 25 % en peso (CA 25 %) fue el adsorbente más efectivo, mostrando la adsorción máxima de fenol (68 %). El área superficial y el volumen de poro total del carbón preparado (CA 25 %) fueron 520 m²/g y 0,28 cm³/g, respectivamente. También Dávila et al. (2017) obtuvieron una estructura mesoporosa a partir de residuos de café carbonizados a 600 °C con una relación de impregnación de 1,5:1 (ZnCl₂/carbón). El área superficial por BET y el volumen total de poros fueron 1280 m²/g y 0,77 cm³/g, respectivamente.

Djilani et al. (2012) obtuvieron carbón activado de granos de café (CCG), semillas de melón (CMS) y cáscaras de naranja (COP). Los materiales carbonizados a temperaturas entre 200 y 900 °C se activaron con una mezcla de soluciones acuosas de H₃PO₄ y HNO₃ (10 - 90 % en peso). Los resultados obtenidos por EDX (espectroscopía de rayos X de energía dispersiva) y SEM (microscopía electrónica de barrido) confirmaron la presencia de componentes orgánicos ricos en carbono, así como la presencia de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, fosforo y cloro y una porosidad altamente desarrollada.

Arango (2015) estudió las características del carbón activado del endocarpio de café utilizando el método de activación química con H₃PO₄. El área superficial y el volumen total de poros del material adsorbente fueron de 576,2 m²/g y 0,28 cm³/g, respectivamente. Otras investigaciones (Solís et al. 2012; Terrones 2014; Cubides y Ramírez 2014) demostraron la posibilidad de producción de carbón activado a partir de la biomasa del café con buenas características físicas, químicas y propiedades de adsorción hacia compuestos orgánicos e inorgánicos.

1.3.2 Carbones activados a partir de biomasa de cacao.

Ahmad et al. (2011) estudiaron la producción de carbones activados mediante el proceso físico a partir de pellets de cáscara de cacao. Los pellets fueron carbonizados a 800 °C y se sometieron a activación a 850 °C bajo un flujo de CO₂. Luego el carbón activado se lavó con 2 mol/L de solución de HCl durante 1 hora a 70 °C. El carbón activado de cáscara de cacao (CSCA) mostró un área superficial moderada de 248 m²/g, un volumen total de poros de 0,152 cm³/g y una baja relación de mesoporosidad con un tamaño de poros en el rango de 2 y 4 nm. El CSAC mostró la presencia de hidrocarbonos alifáticos, aromáticos, con una fuerte presencia de grupos O-H. En otros estudios Ahmad et al. (2012) utilizaron el mismo procedimiento pero sin el tratamiento con la solución ácida de HCl. La caracterización textural mostró propiedades texturales inferiores (área superficial de 85,09 m²/g y volumen total de poros de 0,058 cm³/g) a las anteriormente alcanzadas. Luego Ahmad et al. (2013) estudiaron el efecto de las condiciones de tratamiento ácido: el efecto del tiempo de contacto (1 - 4 h), la temperatura (30 - 70 °C) y la concentración de HCl (0,1 - 2 mol/L) en las propiedades físicas y químicas del material adsorbente. La concentración de HCl fue el principal parámetro para la eliminación de cenizas. El tratamiento con HCl de los carbones activados a menor concentración de ácido (CSAC-4) y mayor concentración de ácido (CSAC-9) aumentó el área superficial de 367,52 a 730,93 m²/g para el CSAC-4 y de 367,53 a 669,92 m²/g para el CSAC-9, respectivamente. Se detectaron altas concentraciones de grupos funcionales oxigenados para el carbón activado sin tratamiento ácido (CSAC-0) y menor concentración de ácido (CSAC-4).

Theivarasu et al. (2011); Theivarasu y Mylsamy (2012) obtuvieron carbones activados a partir de cáscaras de cacao usando activación química con H₂SO₄ al 50 % en peso a 550 °C. Las propiedades texturales del carbón activado fueron: área superficial de 190,63 m²/g y 47,69 % de porosidad. Cruz et al. (2012) produjeron carbones activados a partir de cáscaras de vainas de cacao utilizando dos tamaños de partículas iniciales diferentes (rangos de 0,25 a 0,50 mm y de 0,50 a 1,00 mm). Se estudiaron tres agentes de activación química (K₂CO₃, KOH y ZnCl₂) y tres temperaturas (500 °C, 650 °C y 800 °C). El ZnCl₂ demostró ser el mejor agente de activación química basado en la mayor área superficial por BET obtenida (780 m²/g), mayor volumen de poros (0,58 m³/g), bajo contenido de cenizas (6,14 %) y

elevado contenido de carbono (86,1 %), en comparación con los otros reactivos químicos utilizados.

Kalaivania et al. (2014) prepararon carbones activados a partir de cáscaras de cacao y los usaron para la adsorción de iones níquel(II) contenidos en una solución acuosa. El material se trató térmicamente a 30 °C (TCAC1) y a 350 °C (TCAC2), luego de haberse tratado previamente con 18 mol/L de H₂SO₄ durante 4 h. El área superficial del TCAC1 y el TCAC2 determinada fue de 392,18 y 480,23 m²/g, respectivamente. Las características y capacidades de adsorción de los materiales adsorbentes hacia el níquel(II) se analizarán más adelante en la sección 1.5.1.

Ribas et al. (2014) produjeron un carbón activado a partir de cáscaras de cacao mediante la mezcla del material inicial con componentes inorgánicos (lodo rojo, cal, KOH, Al(NO₃)₃, Na₂SO₄ y agua). La mezcla se secó a temperatura ambiente y luego se pirolizó a 800 °C en atmósfera inerte. Se prepararon tres adsorbentes con una relación de fases inorgánica/orgánica de 1,0 (CC-1.0), 1,5 (CC-1.5) y 2,0 (CC-2.0). El proceso de activación química se completó mediante la lixiviación de los componentes inorgánicos de la matriz carbonosa a través de la acidificación (6 mol/L de solución de HCl durante 24 h) para obtener el CAC-1.0, el CAC-1.5 y el CAC-2.0 correspondientes. El CAC-1.0 exhibió la mayor capacidad de adsorción hacia el colorante violeta 5 (RV-5) en comparación con los otros dos adsorbentes obtenidos.

Las cascarillas de semillas de cacao también se han empleado como materia prima para la producción de carbón activado. Tejada et al. (2017) obtuvieron carbón activado de cascarillas de semilla de cacao mediante la activación con ZnCl₂ a baja temperatura (350 °C) y relaciones de impregnación de 1:3 y 1:4 (ZnCl₂/carbón). Los materiales adsorbentes alcanzaron áreas superficiales de 287,5 m²/g (relación de 1:3) y 205,4 m²/g (relación de 1:4) respectivamente, con tamaños promedio de poros de 3 a 4 nm. Plaza (2015) produjo carbones activados monolíticos y evaluó el uso de CO₂ como agente activación (1 - 10 h), temperatura (725 - 850 °C) y pretratamiento (con y sin lavado previo de ácido sulfúrico al 10 % en peso). Los carbones activados de cascarillas de semillas de semillas de cacao obtenidos a 725 °C obtuvieron áreas superficiales por BET entre 210 y 650 m²/g.

Cuando el precursor se lavó con H_2SO_4 (al 10 % en peso) previo a la activación, el área de superficie aumentó y en algunos casos alcanzó valores superiores a 1000 m²/g.

1.3.3 Producción de carbón activado pretratado con sulfuro de sodio (Na₂S) El tratamiento con Na₂S antes o después de la producción de carbón activado se ha utilizado principalmente para aumentar el contenido de compuestos de azufre y para mejorar la adsorción hacia ciertos contaminantes, principalmente compuestos de Hg (Karatza et al. 1996; Ie et al. 2012; 2014). Sin embargo, otros estudios muestran la posibilidad de que este reactivo se utilice para mejorar las características texturales de los materiales adsorbentes.

Sych et al. (2008) prepararon carbón activado a partir de residuos de polietileno tereftaleno en polvo (PET) impregnados preliminarmente con compuestos de azufre (Na₂S₂O₃, Na₂S). Los residuos de PET se impregnaron con reactivo de azufre, la muestras fueron carbonizadas (550 - 600 °C) y se activadas con vapor a 750 °C. La modificación mejoró la porosidad y el rendimiento de los materiales adsorbentes. Con Na₂S₂O₃, la porosidad máxima se alcanza con la adición de azufre al 3 %, mientras que con Na₂S la porosidad óptima se observó con un contenido de azufre del 5 %. El uso del Na₂S como agente modificador del PET permitió variar las características microporosas de los carbones en función del contenido de azufre introducido.

Yuan et al. (2004) obtuvieron carbón activado sulfurado a partir de neumáticos de desecho (WPAC) utilizando dos procesos de impregnación diferentes con soluciones de Na₂S. La pirólisis y la activación de los neumáticos de desecho se realizaron a 800 y 900 °C utilizando vapor como agente activador. Se realizó un proceso de impregnación directa convencional mediante inmersión de WPAC con una solución de sulfuro de sodio (Na₂S) y un proceso de impregnación compositivo innovador que combina pirólisis, activación e impregnación de azufre en un proceso continuo. En este último caso las soluciones de Na₂S en lugar de agua desionizada se inyectaron en el horno tubular durante la impregnación compositiva. El proceso de impregnación compositiva aumentó simultáneamente el contenido de azufre (de 0,94 a 2,61 %) y el área superficial por BET (de 461 a 757 m²/g) del WPAC. El proceso de impregnación directa aumentó el contenido de azufre de 1,75 a 5,52 %, mientras que el área superficial por BET disminuyó linealmente de 579 a 470 m²/g.

En el último caso, las moléculas de Na₂S ocuparon los sitios de superficie activa del carbón activado y en consecuencia conllevaron a una reducción del área superficial.

Abdelouahab et al. (2014) estudiaron la modificación de un carbón activado comercial mediante tratamientos con soluciones acuosas de Na₂S y H₂SO₄ (a 25 y 140 °C) para introducir especies de azufre en su superficie. El proceso de impregnación de Na₂S se realizó de acuerdo con la impregnación compositiva desarrollada por Yuan et al. (2004). Los tratamientos de impregnación modificaron ligeramente las propiedades texturales de las muestras, con un pequeño aumento en los parámetros texturales (área superficial por BET y volumen de mesoporos). Por el contrario, el contenido de oxígeno en la superficie aumentó cuando la impregnación se llevó a cabo con Na₂S, pero disminuyó cuando se usó H₂SO₄. El principal efecto de los tratamientos de impregnación fue la formación de complejos de azufre de superficie de tipo tiol, que solo se logró cuando los tratamientos de impregnación se llevaron a cabo a baja temperatura (25 °C).

Tan et al. (2016) utilizaron biocarbón de paja de maíz (BC) como precursor para producir biocarbón modificado con Na₂S (BS), biocarbón modificado con KOH (BK) y carbón activado (CA). La modificación del biocarbón se realizó mediante un proceso de impregnación directa (2 g de biocarbón se mezclaron con 500 mL de 2 mol/L de solución de Na₂S ó KOH y se agitó durante 4 h). El contenido de azufre aumentó significativamente en un 101,29 % mediante la modificación con Na₂S, también para BS y BK el contenido de oxígeno total aumentó. En comparación con el BC (32,85 m²/g), la modificación química mejoró el área superfical por BET, con valores de 55,58 y 59.23 m²/g para BS y BK, respectivamente. También aumentó el volumen total de poros y el volumen del mesoporos.

La revisión de la literatura demuestra que los principales avances en las investigaciones se han enfatizado en la obtención de carbones activados con características físicas, químicas y texturales apropiadas. El proceso de activación química logró mejores resultados (rendimiento, desarrollo poroso, menos contenido de cenizas) que el físico. Sin embargo, el consumo de altas cantidades de reactivos químicos concentrados, principalmente ZnCl₂, H₃PO₄, KOH y NaOH, lo convierten en una alternativa menos respetuosa con el medio ambiente. El proceso de activación física con vapor o CO₂ produce principalmente materiales microporosos con un bajo desarrollo de mesoporos. El uso del tratamiento químico anterior (activación físicoquímica) o posterior al proceso de activación ha tenido

efectos positivos en el desarrollo de la estructura de los poros. Entre los productos químicos más utilizados para este propósito están el HCl, el H_2SO_4 y el NaOH. Sin embargo, el Na₂S ha sido menos estudiado y su utilización hacia la producción de carbón activado de cáscarillas de café y cacao aún no se ha aplicado.

Los principales parámetros a controlar durante la producción de carbón activado son la temperatura, el tiempo de activación y la cantidad de agente activador. Las condiciones de activación regulan las características físicas, texturales y químicas de los materiales adsorbentes, siendo las más importantes para la aplicación del carbón activado el área superficial, la distribución del tamaño de los poros y la química superficial.

1.4 Tecnologías de tratamiento del licor ácido residual (WL)

El licor ácido residual (WL) formado durante la producción de sulfuros mixtos de níquel y cobalto ha generado varias investigaciones para minimizar el impacto ambiental negativo en la región Moa y para recuperar especies metálicas. Sin embargo, la compleja situación ambiental aún persiste. Los principales resultados alcanzados en las diferentes investigaciones son discutidos en este acápite.

Inicialmente, las investigaciones realizadas para minimizar el impacto ambiental causado por el vertimiento del WL se centraron en reciclarlo dentro del propio proceso productivo. Sifontes (1974; 1983) y Gafarov y López (1978) propusieron su uso en el CCD (Circuito de Decantación Continua a Contracorriente), realizándose pruebas a escala de laboratorio e industrial. Sóbol et al. (1978) recicló el 60 %, el 40 % y luego el 20 % del WL con el mismo propósito, aplicándose esta variante hasta 1990. Sin embargo, a pesar de la neutralización del sulfuro de hidrógeno y la recuperación del níquel(II) presente en el WL, la aplicación de esta variante causó graves afectaciones por corrosión en los tanques de sedimentación, impidiendo su uso.

Chapman (1988) disminuyó el contenido de sólidos en el WL utilizando procesos de centrifugación, determinando los parámetros de sedimentación y las pérdidas de sulfuros de níquel y cobalto. La investigación se centró en la eliminación de la fase sólida, sin la recuperación de iones metálicos, causa principal del impacto ambiental negativo de WL en la región de Moa.

García y Labadié (1885; 1986; 1987) utilizaron el coral para disminuir la concentración de ácido en el WL y lograron la precipitación de los compuestos de aluminio(III), cromo(VI) y zinc(II). Luego emplearon pulpa de coral para precipitar las especies metálicas de níquel(II), cobalto(II), manganeso(II) y hierro(III) (García y Labadié 1989; 1990). Este tratamiento tuvo como principal desventaja el aumento de la extracción de coral en la bahía de Moa y por consecuencia afectaciones en el ecosistema marino. Otros estudios (Quemauc y Chow 1976; Kay y Michel 1978; Leal y Martín 1988; Granda 1985; 1986; Granda et al. 1988) propusieron la neutralización del WL a altas temperaturas con serpentina calcinada. En este caso, el contenido de magnesio aumentó en el WL y es necesario la recuperación del níquel(II) presente en la serpentina. Además requiere un gran número de operaciones unitarias, elevados volúmenes de serpentina y consumo de energía para el proceso de calcinación.

Landazury (1973; 1995) utilizó una solución amoniacal como agente precipitante para obtener hidróxido de aluminio y sulfato de amonio a partir del proceso de neutralización del WL. Mientras que Barrabeit et al. (1990) utilizaron una solución amoniacal y piedra caliza con el mismo propósito, obteniéndose como productos finales sulfato de calcio, hidróxido de aluminio y sulfato de amonio. Morrell (1990) obtuvo sulfato de aluminio del WL, para lo cual primero usó hidróxido de amonio para aumentar el pH del WL en un amplio rango de valores (de 3,5 a 5,5) y separó los sólidos por filtración. El filtrado se trató luego con ácido sulfúrico y el sulfato de aluminio formado se separó de la solución. Fortuna y Cleger (1993) recuperaron iones de hierro y manganeso del WL utilizando un proceso de neutralización con fosfato de caliza o coral. También lograron la recuperación de las especies de aluminio y cromo al tratar el WL con una solución de hidróxido de amonio y amoníaco gaseoso.

Cueto (2005) propuso el tratamiento del WL con residuos sólidos de la tecnología de carbonato amoniacal. Se logró una disminución de la carga contaminante en un 52,33 % debido a la neutralización de los ácidos sulfúricos y la precipitación del 90 % de los iones de aluminio y cromo, pero no se alcanzó la neutralización final del WL (pH final de 3,9). Además, después del tratamiento se observó un incremento de las especies de níquel, cobalto y hierro en el WL, debido al contacto con la pulpa de carbonato amoniacal con alto contenido de estas especies metálicas. Guerrero et al. (2006) recomendaron la

neutralización del WL con el mismo material y luego usaron un proceso de separación por membranas. Esta combinación facilita la recuperación del agua para el proceso industrial y retornar las especies de níquel y cobalto al circuito de precipitación de sulfuros. Sin embargo, la filtración por membrana sigue siendo un procedimiento de tratamiento costoso. La deposición del WL en aguas profundas fue propuesta por Rodríguez (2000) y Chalkley (2000). Esta variante causará un incremento en el contenido de metales pesados en las aguas internacionales, siendo necesario disminuir previamente la concentración de las especies metálicas contenidas en el WL.

Se han desarrollado otras investigaciones para evaluar la remoción de los iones de níquel(II) y cobalto(II) utilizando carbón activado de cáscaras de coco. Penendo et al. (2015) estudiaron la adsorción de estos iones a partir de sus soluciones de sulfato. Las pruebas de equilibrio de adsorción se realizaron variando el pH, la concentración inicial de los iones metálicos y las dosis de adsorbente. Los mejores resultados se lograron a altas concentraciones de iones metálicos, pH alto y bajas dosis de adsorbente. Las capacidades de adsorción alcanzaron valores entre 2,62 - 98,21 mg/g y 0,70 - 9,94 mg/g para el níquel(II) y el cobalto(II), respectivamente. Luego Manals et al. (2016) evaluaron el mismo adsorbente para la remoción del níquel(II) y el cobalto(II) del WL. Las pruebas de adsorción se realizaron en modo discontinuo a una velocidad de agitación de 200 rpm, 21 °C, tiempo de contacto entre 20 y 60 minutos y dosis de adsorbente entre 20 y 200 g/L. A dosis de adsorbente de 20 g/L, las capacidades de adsorción de los iones metálicos se mantuvieron constantes en el rango de tiempo estudiado, observándose una cinética de adsorción rápida. Las capacidades experimentales máximas de adsorción fueron 1,25 y 0,07 mg/g para el níquel(II) y el cobalto(II), con remociones del 43,86 y el 14,28 %, respectivamente. El pH final alcanzado fue de alrededor de 7,0 unidades para todas los ensayos de adsorción.

Los principales avances a nivel internacional sobre la remoción de especies metálicas empleando procesos de adsorción se analizarán más adelante en la sección 1.5.

1.5 Remoción de metales pesados mediante el proceso de adsorción. Carbón activado como adsorbente

Varios estudios que utilizan carbón activado de bajo costo para la eliminación de metales pesados demuestran que estos materiales adsorbentes pueden competir con los comerciales, con respecto a su capacidad y efectividad de adsorción. Periasamy y Namasiyayam (1995) prepararon carbón activado a partir de cáscaras de cacahuete (PHC) y lo usaron para la adsorción de níquel(II) de una solución acuosa. El proceso de adsorción fue descrito por las isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir. El PHC fue 36 veces más eficiente en comparación con un carbón activado comercial (GCA) teniendo en cuenta la capacidad máxima de adsorción de Langmuir. Para la remoción del níquel(II) de 100 mL de agua residual que contiene 125 mg/L de níquel(II), se requirió una dosis mínima de PHC de 700 mg. Sin embargo, en el caso del GCA, para la eliminación máxima del níquel(II) (84 %) de 100 mL de aguas residuales conteniendo 12,5 mg/L de níquel(II) se requirió una dosis mínima de 1300 mg. El níquel(II) fue desorbido completamente (100 %) utilizando soluciones de HCl entre 0,15 y 0,25 mol/L. Los autores sugirieron un mecanismo de intercambio iónico durante el proceso de desorción entre los iones de níquel y los iones hidronio. Este mecanismo de intercambio iónico también fue encontrado por Kadirvelu et al. (2001) en su estudio del proceso de adsorción del níquel(II) en carbón activado obtenido partir de fibras de coco. El proceso de activación del material adsorbente fue realizado de forma química, empleando ácido sulfúrico (H₂SO₄) y persulfato de amonio (NH₄S₂O₈). La capacidad máxima de adsorción obtenida a partir del ajuste del modelo de Langmuir fue de 62,5 mg/g.

Hu et al. (2003) investigaron la adsorción de cromo(VI) en carbones activados comerciales y de cáscara de coco obtenidos a nivel de laboratorio. Los carbones activados de cáscara de coco mostraron capacidades de adsorción superiores que los carbones activados comerciales. La distribución de poros (microporos y mesoporos) de los materiales adsorbentes tuvo una gran contribución durante el desarrollo del proceso de adsorción. Sin embargo, la desorción fue más dependiente de la mesoporosidad. A partir de los carbones mesoporosos se desorbió el 97 % de los iones cromo(VI), mientras que solo el 54 % en la eficiencia de desorción fue alcanzada para aquellos adsorbentes altamente microporosos.

Basso et al. (2002) estudiaron la adsorción de los iones níquel(II) y cadmio(II) utilizando carbón activado químicamente con H₃PO₄ a partir de las cañas de Arundo donax. Los carbones activados se obtuvieron a 500 °C en diferentes atmósferas: aire, CO2 y N2. Los carbones obtenidos bajo una atmósfera de aire alcanzaron el mayor contenido de grupos ácidos oxigenados, la mejor efectividad de adsorción (> 90%) para ambos iones, superior a la determinada para una muestra comercial utilizada como referencia. A bajas concentraciones de las especies metálicas, el menor radio de hidratación y el mayor potencial iónico de los iones de níquel(II) favoreció su adsorción en el material adsorbente en comparación con los iones de cadmio(II), debido a una mayor accesibilidad y retención de los iones níquel(II) en la superficie del mismo. Un resultado opuesto fue observado a elevadas concentraciones de las especies metálicas cuando el carbón activado se satura. Este comportamiento fue explicado por las fuertes interacciones de repulsión entre la superficie del material adsorbente y los iones de níquel(II) que surgen de su mayor densidad de carga superficial en comparación con la de los iones cadmio(II). Los iones de cadmio(II) y níquel(II) presentes en sistemas binarios de concentraciones equimolares compiteron simultáneamente por los mismos sitios de adsorción de los carbones activados. La recuperación eficiente (alrededor del 90 %) de ambos iones metálicos utilizando una solución de HCl de 0,15 mol/L y la escaza variación de la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes evidenció que el mecanismo de intercambio iónico fue el principal responsable del proceso de adsorción.

Otras investigaciones también han demostrado la relación entre el proceso de adsorción y las características o propiedades de los iones metálicos. Dastgheib y Rockstraw (2002) encontraron que las electronegatividades y constantes de estabilidad más altas de los iones metálicos correspondían a niveles más altos de adsorción sobre el carbón activado. Mientras que Ademiluyi y Nze (2016) establecieron que el orden de adsorción de los iones plomo(II), cadmio(II) y cobre(II) estaba relacionado con el orden del radio iónico de los metales pesados. Sin embargo, Bohil et al. (2017) durante el estudio de adsorción de iones cobre(II), níquel(II) y cadmio(II) en sistemas simples y binarios no pudo relacionar el orden de adsorción con las propiedades físico-químicas de los cationes metálicos.

También se han desarrollado estudios basados en la recuperación de iones de níquel(II) de sistemas multimetálicos. Onundi et al. (2010) produjeron carbón activado granular a partir

de cáscaras de la semilla de palma y lo usaron como adsorbente para tratar aguas residuales sintéticas con un contenido 2,0 mg/L de cobre(II), 1,5 mg/L de plomo(II) y 0,8 mg/L de níquel(II). La capacidad máxima del adsorbente utilizando una relación sólido/líquido de 1 g/L fue de 1,337 mg/g para el plomo(II), 1,581 mg/g para el cobre(II) y 0,130 mg/g para el níquel(II). El equilibrio de adsorción se alcanzó en 30 min para el plomo(II), en 75 min para el cobre(II) y el níquel(II), con remociones de 100 %, 97 % y 55 %, respectivamente. Jain et al. (2016) estudiaron la adsorción del níquel(II), el cadmio(II) y el cromo(VI) en sistemas mono-, bi- y multimetálicos utilizando carbón activado a partir de la flor (SHC) y del tallo del girasol (SSC). La capacidad de adsorción de los adsorbentes disminuyó en presencia de los co-cationes en el sistema multimetálico con valores entre 0,02 y 0,05 mg/g para el SHC y entre 0,03 y 0,08 mg/g para el SSC. El efecto inhibitorio de los co-cationes se debió a la competencia y afinidad de los iones metálicos por los diferentes sitios activos de los materiales adsorbentes. Similarmente Bouhamed et al. (2014) produjeron carbón activado a partir de cáscaras de Tunecian mediante activación química con H₃PO₄. El adsorbente se utilizó para la remoción del cobre(II), el níquel(II) y el zinc(II) en soluciones de múltiples metales con concentraciones equimolares (10 - 100 mg/L). Las capacidades máximas de adsorción a partir del modelo de Langmuir en sistemas de metales ternarios fueron 18,68, 16,12 y 12,19 mg/g para el cobre(II), el níquel(II) y el zinc(II), respectivamente. El proceso de adsorción fue endotérmico, el aumento de la temperatura resultó en un aumento en la capacidad de adsorción de las especies metálicas. La remoción de los iones metálicos a partir de aguas residuales con un contenido de 8,23 mg/L de zinc(II), 1,89 mg/L de níquel(II) y 1,74 mg/L de cobre(II) fue evaluada a pH 6, 25 °C y relación sólido/líquido de 2,5 g/L, alcanzándose concentraciones residuales para el zinc(II), el níquel(II) y el cobre(II) de 1,2; 0,08 y 0,07 mg/L, respectivamente.

Rodríguez et al. (2011) estudiaron la adsorción de iones de níquel(II) en carbón activado de cáscara de coco previamente oxidado con HNO_3 y H_2O_2 . En ambos casos, la microporosidad y los grupos superficiales oxigenados del carbón activado aumentaron después del tratamiento químico. La mayor capacidad de adsorción (50,97 mg/g) a partir del modelo de Langmuir se alcanzó para el material adsorbente oxidado con ácido nítrico. Este carbón obtuvo un mayor contenido de grupos ácidos, sugiriendo que el proceso de

adsorción podría ser a través de la formación de complejos entre los grupos superficiales y los iones de níquel(II).

Gonsalvesh et al. (2016) evaluaron la adsorción del níquel(II) en carbones activados obtenidos a partir de poliestireno. Los carbones activados producidos empleando vapor a alta temperatura y oxidación por aire a baja temperatura, obtuvieron diferentes características: química de la superficie, área superficial, textura porosa y eficiencia de adsorción durante la remoción del níquel(II). La adsorción del níquel(II) se produjo a través de un mecanismo de intercambio catiónico. La cinética de adsorción siguió un modelo de pseudo segundo orden y la isoterma de Langmuir describió mejor el proceso de equilibrio de adsorción, obteniéndose una capacidad de adsorción máxima de 40,8 mg/g.

La remoción de iones de níquel(II) en carbones activados obtenidos a partir de la biomasa de café y cacao ha sido estudiada por Quintana et al. (2008) y Kalaivania et al. (2014). Quintana et al. (2008) obtuvieron carbón activado de las cáscaras de café utilizando un pretratamiento con vapor de agua previo al proceso de activación con H₃PO₄. En la investigación no se obtuvo una correlación entre el pretratamiento utilizado y las características de texturales de los materiales adsorbentes basadas en la estimación del índice de yodo y el azul de metileno. El carbón activado sin tratamiento previo obtuvo el valor más alto de índice de yodo y fue empleado en la remoción de los iones de níquel(II) contenidos en una solución con una concentración incial de 20 mg/L de la especie iónica del metal. Durante el proceso de adsorción y se removió el 98 % del níquel(II) utilizando una dosis óptima de 5 g/L a 28 °C. Kalaivania et al. (2014) evaluaron la adsorción de los iones de níquel(II) de una solución acuosa usando carbón activado preparado a partir de cáscaras de cacao (activadas a 30 °C (TCAC1) y a 350 °C (TCAC2)) tratadas previamente con una solución de 18 mol/L de H₂SO₄ durante cuatro horas. El área superficial del TCAC1 y el TCAC2 fue de 392 y 480 m²/g, respectivamente. Los resultados de la espectroscopía infrarroja antes y después del proceso de adsorción permitió establecer que los grupos funcionales (C-OH, C-O-C y C=O) del TCAC2 permiten el proceso de acomplejación de los iones níquel(II) en la superficie del material adsorbente. La máxima capacidad de adsorción se observó a un pH 6 unidades y el equilibrio de adsorción se alcanzó en 60 minutos a concentraciones iniciales de la especie metálica entre 20 y 50 mg/L. El modelo de Langmuir describió mejor el proceso de equilibrio de adsorción.

Las capacidades máximas de adsorción de Langmuir del TCAC1 y el TCAC2 para iones de níquel(II) fueron de 97,59 y 158,8 mg/g, respectivamente.

Los principales factores que afectan el proceso de adsorción son: dosis de adsorbente, tamaño de partícula, tiempo de contacto, concentración inicial de iones metálicos, fuerza iónica y pH de la solución. Sin embargo, las características físicas, químicas y texturales de los adsorbentes y las propiedades de los iones (tamaño iónico, electronegatividad y potencial redox) también tienen un papel principal en la eficiencia del proceso.

1.6 Aspectos teóricos del proceso de adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa descrito como un enriquecimiento de una sustancia dada de una fase fluida en la superficie de un líquido o un sólido. En el tratamiento de aguas y soluciones acuosas las moléculas o los iones se eliminan de la solución por adsorción sobre superficies sólidas (Worch 2012). La adsorción puede resultar de las interacciones universales de van der Waals: interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión y fuerzas de inducción (fisisorción) o puede tener el carácter de un proceso químico (quimisorción) (Dabrowski 2001).

Los términos básicos utilizados en el proceso de adsorción se muestran en la Figura 1.2. El material sólido que proporciona la superficie para la adsorción se conoce como adsorbente y las especies que serán adsorbidas se denominan adsorbato. El proceso inverso se conoce como desorción (Worch 2012).



Fig. 1.2 Términos básicos de la adsorción (Worch 2012).

1.6.1 Equilibrio de adsorción

El estado de equilibrio de adsorción se define únicamente por las variables: concentración de adsorbato, cantidad adsorbida y temperatura. Para un sistema de un solo soluto la relación de equilibrio se puede describir en su forma general como (Worch 2012): $q_{eq} = f(c_{eq}, T)$ (Ec. 1.1) Donde c_{eq} (mg/L) es la concentración del adsorbato en el estado de equilibrio, q_{eq} (mg/g) es la cantidad adsorbida (capacidad de adsorción del adsorbente) en el estado de equilibrio, y *T* es la temperatura. Comúnmente la temperatura se mantiene constante y se expresa la relación de equilibrio en forma de una isoterma de adsorción. La cantidad adsorbida (q_{eq}) se calcula utilizando la siguiente ecuación (Worch 2012):

$$q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \times V_L \tag{Ec. 1.2}$$

Donde C_o (mg/L) es la concentración inicial de adsorbato, V_L (L) es el volumen de la solución y m (g) es la masa del adsorbente utilizado.

Además, la efectividad del proceso se puede evaluar a través del porcentaje de remoción (R_{emoción}) estimado por:

$$R_{\text{emoción}}(\%) = \frac{c_o - c_{eq}}{c_0} \times 100$$
 (Ec. 1.3)

1.6.1.1 Isotermas de adsorción

Típicamente la dependencia de la cantidad adsorbida de la concentración de equilibrio se determina experimentalmente a temperatura constante y los datos medidos se describen posteriormente mediante una ecuación de isoterma apropiada. Los modelos de Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich son representantes típicos de los grupos de ecuaciones isotérmicas de dos y tres parámetros más utilizadas (Worch 2012).

La isoterma de Langmuir se basa en un modelo teórico y asume que el proceso de adsorción del adsorbato ocurre en forma de una monocapa sobre la superficie del adsorbente energéticamente homogénea, que contiene un número finito de sitios de adsorción (Langmuir 1916). Este modelo no considera las interacciones entre las moléculas adsorbidas (Langmuir 1916; Kundu y Gupta 2006; Pérez et al. 2007) y se puede representar por la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L c_{eq}}{1 + K_L c_{eq}} \tag{Ec. 1.4}$$

Donde q_m (mg/g) y K_L (L/mg) son constantes relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y la energía de adsorción. De este modo, una constante adimensional conocida como factor de separación (R_L) se puede calcular mediante (Hall et al. 1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0}$$
(Ec. 1.5)

El valor de R_L indica que la naturaleza de adsorción es desfavorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$).

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico y se puede aplicar a la adsorción en multicapas con una distribución no uniforme de la adsorción, el calor y las afinidades sobre la superficie heterogénea (Freundlich 1906; Olivera et al. 2008; Foo y Hameed 2010). La ecuación de la isoterma viene dada por:

$$q_{eq} = K_F c_{eq}^{1/n}$$
 (Ec. 1.6)

Donde $K_F (mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1})$ está relacionado con la capacidad de adsorción y el factor *n* con la intensidad de adsorción, también conocido como factor de heterogeneidad.

La ecuación de isoterma de Langmuir-Freundlich (Jeppu y Clement 2012) representa la combinación de las teorías de Langmuir y de Freundlich a través de la siguiente expresión:

$$q_{eq} = \frac{q_{m_{LF}}(K_{LF} c_{eq})^{n_{LF}}}{(K_{LF} c_{eq})^{n_{LF}} + 1}$$
(Ec. 1.7)

Donde q_{mLF} , K_{LF} y n_{LF} son la capacidad máxima de adsorción (mg/g), la energía de adsorción (L/mg) y la intensidad de adsorción para el modelo de Langmuir-Freundlich.

1.6.2 Termodinámica de la adsorción

La condición general para un proceso de adsorción que se produzca espontáneamente es que el cambio de energía libre (ΔG_{ads}) tenga un valor negativo. Teniendo en cuenta la relación entre la variación de energía libre (ΔG_{ads}), la entalpía (ΔH_{ads}) y la entropía (ΔS_{ads}), la condición respectiva para un proceso de adsorción espontánea es (Worch 2012):

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \tag{Ec. 1.8}$$

Dependiendo del valor de la entalpía de adsorción, la adsorción se puede clasificar como adsorción física o química. La entalpía de adsorción en el caso de la fisisorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación, en su mayoría inferior a 20 kJ/mol (Liu 2009). La quimisorción se basa en reacciones químicas entre el adsorbato y los sitios de superficie del adsorbente. Las energías de interacción son por lo tanto del orden de magnitud de las entalpías de reacción, mayores de 20 kJ/mol (Liu 2009). La variación de energía libre (ΔG_{ads}), la variación de entalpía (ΔH_{ads}) y la variación de entropía (ΔS_{ads}), están relacionados con la constante de equilibrio de adsorción a través de las ecuaciones 1.9-1.10:

$$\Delta G_{ads} = -RT ln K_e \tag{Ec. 1.9}$$

$$lnK_e = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}$$
(Ec. 1.10)

Donde K_e es la constante de equilibrio que según Liu (2009) para un proceso de adsorción descrito por la siguiente reacción:

$$A+B \leftrightarrow AB \tag{1.1}$$

Donde A son las moléculas de soluto libres, B son los sitios vacantes en el adsorbente y AB los sitios ocupados. La constante de equilibrio K_e se define como K_a y esta es igual a la constante de Langmuir (K_L) en L/mol, $Ka = K_L$ (1 molL⁻¹) para una solución diluida de adsorbato. La Ka se define como:

$$K_a = \frac{(actividad \ de \ los \ sitios \ ocupados)}{(actividad \ de \ los \ sitios \ vacantes)(actividad \ de \ soluto \ en \ la \ solución)} = \frac{(AB)}{(B)(A)} \quad (Ec. \ 1.11)$$

Teniendo en cuenta que los coeficientes de actividad de los sitios ocupados y vacantes son los mismos, la ecuación 1.11 puede ser escrita de la siguiente forma:

$$K_a = \frac{\theta_e}{(1 - \theta_e)\gamma_e C_e}$$
(Ec. 1.12)

Donde θ_e es la fracción de la superficie cubierta en el equilibrio, $\theta_e = q_e/q_m$ y γ_e es el coeficiente de actividad del adsorbato en la solución en equilibrio (Liu 2009). Considerando una solución diluida ($\gamma_e = 1$), la constante de equilibrio puede reescribirse como:

$$K_a = \frac{q_{e/q_m}}{(1 - q_{e/q_m})c_e}$$
(Ec. 1.13)

1.7 Resumen del estado del arte

Sobre la base de los estudios de la producción de carbones activados que utilizan activación química, física o química-física y procesos de adsorción en soluciones de iones metálicos en sistemas simples y complejos, es posible establecer las siguientes afirmaciones:

 La modificación química de los materiales adsorbentes antes o después del proceso de activación favorece el desarrollo de una estructura de poros adecuada y a la variación de la química superficial. Para este propósito el uso de soluciones de sulfuro de sodio ha sido escasamente estudiado. La optimización de los parámetros de activación es necesaria para obtener materiales adsorbentes con características químicas y texturales apropiadas.

- El mecanismo de adsorción de los iones níquel(II) y cobalto(II) presentes en soluciones complejas de metales pesados considerando el bajo contenido de estos iones en comparación con el resto de las especies metálicas no se ha determinado aún. Mientras tanto, para un tratamiento híbrido de aguas o licores residuales se debe proponer la combinación de tecnologías de tratamiento.
- El bajo costo de los materiales de desechos agrícolas y la posibilidad de convertir estos desechos en productos de valor agregado los convierten en adecuados sustitutos de los adsorbentes comerciales.

Capítulo 2 Materiales y métodos para la producción de carbón activado y estudios de adsorción

2.1 Reactivos químicos

Todos los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico y proporcionados por Merck. El reactivo sulfuro de sodio nonahidratado (Na₂S • 9H₂O) se utilizó para preparar una solución madre de 1 mol/L para la impregnación de los carbones activados (CA) de cascarrillas de café y cacao. Se prepararon por separado soluciones madre de 5000 mg/L para los iones de níquel (Ni(II)), cobalto (Co(II)), manganeso (Mn(II)), aluminio (Al(III)), magnesio (Mg(II)) y sodio (Na(I)) disolviendo sulfato de níquel hexahidratado (NiSO₄ • 6H₂O), sulfato de cobalto heptahidratado (CoSO₄ • 7H₂O), sulfato de manganeso hidratado (MnSO₄ • H₂O), nitrato de aluminio nonahidratado (Al₂(NO₃)₃ • 9H₂O), sulfato de magnesio heptahidratado (MgSO₄ • 7H₂O) y sulfato de sodio (Na₂SO₄) en agua químicamente pura (Milli-Q). Todas las demás soluciones que contienen estos iones metálicos se prepararon diluyendo la solución madre. El pH de la solución se ajustó con soluciones de 0,1 mol/L de hidróxido de sodio (NaOH) ó 0,1 mol/L de acido clorhirico (HCl). La concentración de iones metálicos se determinó utilizando un espectrofotómetro de plasma acoplado inductivamente (dispositivo Perkin Elmer Optima 3000 DV ICP-AES con una configuración de plasma axial).

2.2 Recolección de muestras

Las cascarillas de café y cacao se adquirieron en la región oriental de Cuba. Las cascarillas de café se recolectaron en seis plantas de procesamiento de granos de café ubicadas en las regiones montañosas de II Frente y Nipe-Sagua-Baracoa (alrededor de 500 g en cada una). Para las cascarillas de semillas de cacao se recolectaron seis muestras (alrededor de 500 g cada una) de la empresa de chocolate ubicada en Baracoa. Cada muestra fue recolectada con una separación de 15 días de la otra. Para obtener muestras homogéneas y representativas de cascarrillas de café y cacao, las muestras se homogeneizaron utilizando el método de cuarteo con cono y anillo en correspondencia con la norma AASHTO T 248, hasta obtener una cantidad final de 1000 g para cada material. Las muestras de cascarrillas de café y cacao se presentan en la Figura 2.1.


Fig. 2.1 Materias primas para producir carbón activado: (a) cascarillas de café, (b) cascarillas de semillas de cacao.

2.3 Producción de los carbones activados

La producción de los carbones activados se realizó mediante un procedimiento de activación física en dos pasos utilizando como materia prima las muestras secas (a 105 ± 5 °C) de cascarillas de café y cacao. Las muestras primero fueron pirolizadas en una atmósfera libre de oxígeno (N₂) dentro de un reactor a escala de laboratorio (Cornelissen et al. 2008). Para cada experimento, se introdujeron 300 g de muestra en el reactor (Fig. 2.2 a). Una vez que el reactor es sellado se introdujo el flujo de nitrógeno (140 mL/min) y se calientó a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar los 450 °C (temperatura seleccionada de acuerdo a los resultados de Hernández et al. 2018a), luego se mantuvo durante un período isotérmico de una hora a esta temperatura para completar el proceso de pirólisis. La muestra se mantuvo continuamente en movimiento mediante un tornillo de Arquímedes (tornillo sinfín) para lograr una distribución uniforme del calor. El reactor se calientó con una manta especial de calefacción y la temperatura se controló mediante un termopar ubicado dentro del reactor (Cornelissen et al. 2008). Durante el tratamiento pirolítico la muestra se sometió a craqueo térmico y volatilización. Los gases formados abandonaron el reactor y pasaron a una unidad de condensación. La fracción condensada es el aceite pirolítico. El bio-carbón formado permaneció en el reactor y los gases no condensables abandonaron el sistema.

Para la activación, el bio-carbón se introdujo en un reactor de cuarzo horizontal fijado con dos tapones de lana de cuarzo (Fig. 2.2 b). El bio-carbón se calientó bajo una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de activación preseleccionada a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. A una temperatura de activación fija, la atmósfera fue

cambiada de nitrógeno a vapor de agua para completar el proceso de activación durante un tiempo de activación determinado (Vanreppelen et al. 2014). Los carbones activados de cascarillas de café y cacao se codificaron como HAC y CAC, respectivamente.

Los rendimientos (%) de HAC y CAC se calcularon en base a la siguiente ecuación:

$$r(\%) = \frac{m_{CA}}{m_{bio-carbón}} \times 100$$
 (Ec. 2.1)

Donde m_{AC} (g) es el peso seco del carbón activado y m _{bio-carbón} (g) es el peso seco del bio-carbón.



Fig. 2.2 Proceso de activación física en dos pasos: (a) reactor de pirólisis, (b) reactor de activación (TANK, 2018).

2.3.1 Diseño estadístico para la producción de carbón activado

El propósito del experimento diseñado estadísticamente es recopilar la cantidad máxima de información relevante con un gasto mínimo de tiempo y recursos. El diseño factorial de experimentos, combinado con métodos estadísticos de análisis de datos ofrece la información más amplia y diferenciada sobre el sistema, mientras que las conclusiones son de mayor utilidad (Lazic 2004). El diseño 2^k proporciona el menor número de ensayos con los cuales se pueden estudiar los factores *k* en un diseño factorial completo.

El Design Expert Software versión 10 se utilizó para el diseño experimental y el análisis de datos. Se utilizó un diseño factorial completo de tres niveles (alto y bajo ó +1 y -1) (2³ ensayos). Dos respuestas (el rendimiento de carbón activado y la capacidad de adsorción promedio hacia los iones de níquel(II)) se optimizaron simultáneamente utilizando la técnica de optimización de la función de deseabilidad al estudiar los factores: temperatura de activación, el tiempo de activación y la cantidad de agua agregada (para producir vapor) a los niveles mostrados en la Tabla 2.1. El análisis de varianza (ANOVA) se utilizó para medir la magnitud de los efectos de los factores estudiados en las respuestas del sistema.

Los niveles de los parámetros (Tabla 2.1) se seleccionaron según estudios previos (Vanreppelen et al. 2013; Hernández et al. 2018b). Los niveles de tiempo de activación y la cantidad de agua agregada (para producir vapor) se basaron en las investigaciones de Vanreppelen et al. (2013), para garantizar un proceso de activación completo y homogéneo. La temperatura de activación normalmente se fija entre 800 y 1000 °C (Menéndez y Martín 2006). Como a 800 °C se obtuvo una baja porosidad de los materiales adsorbentes (área superfical menor de 400 m²/g) y la máxima capacidad de adsorción estimada a partir de la ecuación de Langmuir es inferior a 60 mg/g (Hernández et al. 2018b) y a temperaturas más altas (> 900 °C) el rendimiento disminuye drásticamente y la superficie activa puede dañarse (Menéndez y Martín 2006), la temperatura de activación se varió entre 850 y 900 °C.

La respuesta del sistema q_{exp} (capacidad de adsorción de níquel(II)) se determinó mediante la ecuación 1.2. Las pruebas de adsorción se realizaron utilizando 25 mg de adsorbente y 50 mL de solución de níquel(II) (10, 20, 30, 40 y 50 mg/L) en un Erlenmeyer de 250 mL. Los experimentos se llevaron a cabo a 25 ± 1 °C, pH de seis unidades y velocidad de agitación de 50 rpm durante 24 h (Hernández et al. 2018b).

	1	5		1
Variables Independientes	Código	Unidades	Rangos y niveles	Respuestas codificadas
			1 1	D 1' $(0/)$

T 11 A 1	T 7 • 11	• 1 1• /	• 1	1. 6. 1	03	1' ~ C / ' 1
Tahla 7 I	Variables	independientes v	v sus niveles c	roditicados i	nara 12	disenos tactomales
1 avia 2.1.	v arrabics	macpenaiences	y sus mycles e	Junicauos	$para \Delta$	uischos racionaics

Variables Independientes	Código	Unidades	niv	veles	•	
			-1	+1	Rendimiento(%)	q_{exp}
Temperatura	Α	° C	850	900		
Tiempo de activación	В	min	30	45	R1	R2
Cantidad de agua añadida	С	mL	10	15		

2.3.2 Optimización de respuestas múltiples utilizando una función de deseabilidad

La función de deseabilidad D, que fue propuesta por Harrington (Harrington 1965) y luego optimizada por Derringer y Suich en 1980 (Derringer y Suich 1980), es una técnica de optimización para una o múltiples respuestas. El proceso de deseabilidad contiene tres etapas: (1) predecir respuestas de la variable dependiente ajustando las respuestas observadas usando una ecuación basada en los niveles de las variables independientes, (2) encontrar los niveles de las variables independientes que producen simultáneamente las respuestas más deseables de las variables dependientes y (3) maximizar la conveniencia global con respecto a las variables controlables (Roosta et al. 2014).

La función de deseabilidad $d_i(\hat{y}_i)$ muestra el valor de deseabilidad en una escala de 0 a 1 (la conveniencia más baja a la más deseable) (Mourabet et al. 2012). Cuando las *n* variables se convierten en funciones de deseabilidad, se combinan en una función de deseabilidad global conocida como Deseabilidad global (D), utilizando la siguiente ecuación (Vera et al. 2014):

$$D = (d_1^{r_1} \times d_2^{r_2} \times \dots \times d_n^{r_n})^{\frac{1}{\sum r_i}}$$
(Ec. 2.2)

Donde r_i es la importancia relativa entre las n variables y las respuestas con objetivo i = 1, 2, ..., n.

2.3.3 Producción de carbones activados pretratados con sulfuro de sodio

Para la preparación de los carbones activados pretratados con sulfuro de sodio se mezclaron 8 g de bio-carbón con una solución de 0,1 mol/L de sulfuro de sodio y volúmenes de 25, 50, 75 y 100 mL, para obtener diferentes relaciones volumen de solución/masa de adsorbente. Luego las muestras se secaron durante toda la noche a 110 °C para permitir la evaporación completa del disolvente. Los carbones activados impregnados se obtuvieron mediante el proceso de activación descrito anteriormente en las condiciones (temperatura, tiempo de activación y cantidad de agua) que maximizan las respuestas de ambos sistemas (rendimiento y capacidad de adsorción) (epígrafe 2.3). Posteriormente, los carbones activados pretratados se lavaron con agua químicamente pura y se secaron a 110 °C durante 24 h. Los carbones activados de cascarillas de café y cacao pretratados químicamente se codificaron como S-HAC_x y S-CAC_x, respectivamente. Donde x es el volumen de la solución de sulfuro de sodio utilizada para su preparación (es decir, el S-HAC₂₅ es el

carbón activado de cascarillas de café pretratado con 25 mL de solución de sulfuro de sodio).

En una solución acuosa, el sulfuro de sodio reacciona con las moléculas de agua (2.1) para formar los iones de sodio (Na⁺), hidrosulfuro (HS⁻) e hidroxilo (OH⁻):

 $Na_{2}S(ac) + H_{2}O(l) \rightleftharpoons 2Na^{+}(ac) + HS^{-}(ac) + OH^{-}(ac)$ (2.1)

La selección de la solución de sulfuro de sodio (Na₂S) como reactivo para mejorar el desarrollo poroso de los carbones activados se basó en la obtención en la solución acuosa del hidróxido de sodio a partir de sus iones (Na⁺ y OH⁻). El hidróxido de sodio es un agente deshidratante común utilizado para el proceso de activación química. Además, la empresa "Comandante Pedro Sotto Alba" produce ~1 mol/L de solución de hidrogenosulfuro de sodio (NaHS) durante el proceso de lavado del gas sulfuro de hidrogeno (H₂S). La descomposición térmica del hidrogeno sulfuro de sodio entre 400 – 500 °C produce sulfuro de sodio y sulfuro de hidrógeno, según:

$$2NaHS (ac) \rightleftharpoons Na_2S(ac) + H_2S (ac)$$
(2.2)

El efecto de la relación volumen de solución/masa de adsorbente en la química superficial, la textura porosa y capacidad de remoción de los iones metálicos empleando los materiales adsorbentes, se realizó basado en la caracterización mediante la valoración de Bohem, el índice de yodo y las pruebas de adsorción descritas en las secciones 2.4 y 2.5.

2.4 Caracterización del carbón activado

Los carbones activados se caracterizaron a partir del análisis próximo, elemental y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). También se determinaron las características granulométricas, los grupos ácidos y básicos (valoración de Bohem), la composición elemental de la fracción mineral basada en el análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) y las características texturales mediante el índice de yodo y las isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno.

El análisis próximo (humedad, materia volátil, carbono fijo y ceniza) se determinó de acuerdo con las normas ASTM. El contenido de humedad se evaluó mediante la norma ASTM 1756–01, las muestras fueron secadas en la mufla a una temperatura de 105 ± 3 °C hasta alcanzar un peso constante. La materia volátil (método estándar ASTM D-3175) es el porcentaje de productos volátiles sin humedad, liberados durante el calentamiento del

carbón activado (alrededor de 1 g de muestra) a 950 \pm 25 °C durante 7 minutos. El contenido de ceniza se determinó por ASTM E 1755–01 mediante la oxidación de la muestra seca a 575 \pm 25 °C durante un mínimo de 3 h. El carbono fijo es la fracción no volátil y se determinó por diferencia. Los análisis se realizaron por cuadruplicado.

El análisis elemental representa la composición del material en términos de carbono (C), nitrógeno (N), hidrógeno (H), azufre (S) y oxígeno (O) por diferencia. Alrededor de 3 mg de la muestra seca se introdujo en un recipiente de estaño. Todas las muestras se analizaron por cuadruplicado utilizando un analizador de elementos Thermo Electron Flash EA1113 con BBOT (2,5-bis (5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno con fórmula $C_{26}H_{26}N_2O_2S$ como estándar para la calibración. Se añadió pentóxido de vanadio (5 - 10 mg) como catalizador de combustión para obtener los contenidos de azufre lo más precisos posible. El contenido de oxígeno (%) se calculó por diferencia como: O = 100 % - (C + H + S + ceniza).

Las características granulométricas se obtuvieron utilizando un método de tamizado en seco en los intervalos de tamaño (en mm): > 2; 2–1; 1–0,5; 0,5–0,125; 0,125–0,063 y <0,063.

El análisis de ATR-FTIR permitió evaluar los grupos funcionales involucrados en el mecanismo de adsorción. Las muestras secas se midieron directamente en el rango de onda de 4000 a 600 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ utilizando un Bruker Vertex 70 equipado con un detector DTGS (32 exploraciones) y cristal ATR de diamante.

El número de grupos de superficiales ácidos totales se determinó de acuerdo con el método de valoración de Boehm (Boehm 1966; Adib et al. 1999). Las muestras (1,0 g) se agregaron a 50 mL de las siguientes soluciones: hidróxido de sodio (NaOH (0,05 mol/L)), carbonato de sodio (Na₂CO₃ (0,05 mol/L)) y hidrogenocarbonato de sodio (NaHCO₃ (0,05 mol/L)). Los matraces se cerraron herméticamente y se agitaron durante 24 h. Posteriormente, se pipetearon 10 mL de cada filtrado, el exceso de la base se valoró con HCl (0,05 mol/L) hasta alcanzar a un pH alrededor de 7 unidades. El método se basa en la teoría de que hidróxido de sodio (NaOH) neutraliza los grupos carboxilos, lactonas y fenólicos, el carbonato de sodio (Na₂CO₃) los grupos carboxilos y lactonas, mientras que el hidrogenocarbonato de sodio (NaHCO₃) solo neutraliza los grupos carboxilos.

El análisis de FRX se ejecutó en un Bruker S4 Explorer (espectrómetro FRX de longitud de onda dispersiva, 1000 W). Las muestras en polvo se midieron en una atmósfera de helio (He). Las intensidades observadas de las muestras analizadas se compararon con un

conjunto de estándares de calibración universal. La concentración de los elementos en las muestras se obtuvo aplicando una corrección para la matriz de la muestra (por la cantidad de carbono presente) y utilizando el programa EVAL para este propósito.

El análisis de la textura porosa se ha llevado a cabo mediante la determinación del número o índice de yodo y las isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno. El índice de yodo se basa en una isoterma de adsorción de tres puntos y es la cantidad de yodo adsorbido (en miligramos) por gramo de carbono a una concentración de yodo residual de 0,02 mol/L (ASTM D 4607-94).

La adsorción de nitrógeno se realizó a -196 °C en un aparato Autosorb iQ (*Quantachrome Instruments*). Las muestras se desgasificaron durante la noche a 300 °C antes de la adsorción de nitrógeno durante cinco horas. El área de superficie específica (S_{BET}) se calculó a partir de los datos de isoterma de sorción de nitrógeno utilizando el método BET (Brunauer, Emmett and Teller). La cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa de $p/p^0 = 0,96$ se usó para determinar el volumen de poro total (V_T). Las isotermas de adsorción en el rango p/p^0 de 0 a 0,96 reflejan la adsorción que tiene lugar en los mesoporos (poros con un ancho entre 2 y 50 nm) y en los microporos mayores de 0,7 nm. El volumen del microporo (V_{DR,N2}) y el tamaño promedio del microporo (L_{0,N2}) se estimaron aplicando las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich y Stoeckli a los datos recopilados a bajas presiones ($p/p^0 < 0,015$) (Stoeckil et al. 1999). La Teoría de Densidad Funcional para Sólidos por el método de Quenched (QSDFT) (Neimark et al. 2009) se aplicó a las isotermas de adsorción para determinar la distribución del tamaño de los poros (PSD).

2.5 Pruebas de adsorción

Para determinar los datos del equilibrio de adsorción y evaluar el efecto de variables independientes en el proceso se aplicó el método de "Punto de Botella". La botella (un Erlenmeyer o matraz) se llena con la solución de adsorbato de un volumen conocido (V_L) y una concentración inicial conocida (c_o). Después de agregar una masa adsorbente definida (m_A), la solución se agita hasta alcanzar el estado de equilibrio (Fig. 2.3). Una vez establecido el equilibrio, se debe medir la concentración de equilibrio (c_{eq}). Luego la cantidad adsorbida (q_{eq}) se puede calcular utilizando la ecuación de balance de materiales

para el proceso de adsorción por lotes (Ec. 1.2), bajo la condición de que se puedan excluir los otros procesos de eliminación y solo se realice la adsorción sobre las partículas del adsorbente (Worch 2012).



Fig. 2.3 Determinación experimental de datos de equilibrio de adsorción (Worch 2012).

Las pruebas de adsorción en modo de lotes se realizaron con y sin carbones activados pretratados químicamente con sulfuro de sodio, para evaluar el mecanismo de adsorción y la relación entre el comportamiento de adsorción de iones metálicos y las propiedades de los materiales adsorbentes. El procedimiento experimental se basó en un diseño experimental comparativo simple. Para los ensayos de adsorción, las partículas de los carbones activados con una distribución de tamaño menor de 0,063 mm fueron descartadas.

2.5.1 Pruebas de adsorción utilizando soluciones modeladas, ensayos de cribado Se realizaron ensayos de cribado para los adsorbentes HAC, S-HAC_x, CAC y S-CAC_x con el objetivo de evaluar el efecto de la dosis del adsorbente y la temperatura en el proceso de adsorción y seleccionar una relación volumen de solución de sulfuro de sodio/masa de biocarbón adecuada.

Se prepararon soluciones de 40 mg/L de níquel(II) y 40 mg/L de níquel(II) más 5 mg/L de iones cobalto(II), simulando la concentración de estos iones metálicos en el licor ácido residual (WL). El efecto de las dosis de adsorbente se evaluó mediante experimentos de adsorción por lotes en Erlenmeyers de 250 mL. La cantidad de adsorbente, entre 25 y 50 mg, se agregó al Erlenmeyer conteniendo 50 mL de solución para lograr una relación sólido/líquido en el rango de 0,5 a 1,0 g/L, a temperaturas entre 25 y 55 °C, pH de la solución 6 y 50 rpm de velocidad de agitación. Los Erlenmeyers fueron tapados y agitados durante 24 h. Luego el adsorbente se separó de la solución para determinar la concentración de los iones metálicos. El rango de las variables independientes se seleccionó basándose en

estudios previos (Hernández et al. 2018b) y para el pH también se tuvo en cuenta la región de estabilidad para las especies de níquel(II) y cobalto(II) (Diagrama de Pourbaix, Fig. 2.4).



Fig. 2.4 Diagramas de Eh-pH del sistema (a) Ni-O-H, (b) Co-O-H, 298.15 K, 105 Pa (Atlas de Eh-pH diagrams, 2005).

Se preparó una solución de múltiples iones metálicos conteniendo iones de níquel(II), cobalto(II), magnesio(II) y manganeso(II). La concentración de los iones metálicos fue similar a la del licor ácido residual (WL): 40 mg/L de níquel(II), 5 mg/L de cobalto(II), 1062 mg/L de magnesio(II) y 1858 mg/L de manganeso(II) (ver epígrafe 2.5.2.1). Las pruebas de adsorción se realizaron a la mejor temperatura (de las pruebas en soluciones mono- y bimetálicas) en Erlenmeyers sellados de 250 mL conteniendo 50 mL de la solución, a pH 6, dosis de adsorbente de 62,5 y 125 mg (1,25 y 2,5 g/L) y 50 rpm de velocidad de agitación durante 24 h de contacto. Luego el adsorbente se separó mediante filtración y se midió la concentración de los iones metálicos y el pH de la solución final.

Los valores reales de c_{eq} (ecuación 2.3) se corrigieron considerando la cantidad de iones metálicos que podrían haber precipitado en la solución debido al aumento del pH final. Se realizaron mediciones adicionales utilizando Erlenmeyers que contienen 50 mL de una solución mono-, bi- o multimetálica (con concentraciones de los iones similares a las utilizadas durante los ensayos de adsorción). La solución fue agitada a 50 rpm y se añadieron soluciones diluidas de HCl o NaOH al 0,1 mol/L hasta alcanzar el valor deseado de pH. Luego se filtró la solución y se midieron las concentraciones de los iones metálicos. La cantidad de iones metálicos que precipitan se determinó por la diferencia entre la concentración inicial y final, considerando las correcciones por la variación de volumen. Este procedimiento se aplicó para todas las pruebas de adsorción. Donde $c_{eq \ medido}$ es la concentración de los iones metálicos en la solución filtrada después del ensayo de adsorción y $c_{precipitado}$ es la concentración de los iones metálicos precipitados determinada a partir del procedimiento descrito anteriormente.

2.5.2 Prueba de adsorción utilizando soluciones modeladas y el licor residual (WL)

El proceso de adsorción de iones de múltiples metales se basa en los mismos principios que para la adsorción de un solo soluto. Los efectos de la capacidad de adsorción y las condiciones de adsorción (temperatura, pH de la solución y concentración inicial) sobre la eficiencia del tratamiento son comparables a los de la adsorción de un solo soluto. La principal diferencia consiste en que los efectos competitivos deben ser considerados (Worch 2012). La prueba de adsorción utilizando el WL del procesamiento de mineral de lixiviación ácida se llevó a cabo aplicando el mismo método (método de punto de botella) descrito en la sección 2.5.

2.5.2.1 Características del licor residual (WL)

Se realizó un muestreo diario (cada 8 h) del WL durante 30 días de funcionamiento normal. La muestra se homogeneizó y luego se analizaron 10 mL mediante la técnica analítica de ICP-AES para medir las concentraciones de los iones metálicos: níquel(II), cobalto(II), manganeso(II), magnesio(II), hierro(II), sodio(I), cromo(III) y aluminio(III). También se midió el pH (Tabla 1, Anexos). Finalmente se tomó una muestra de 3 L de WL (Tabla 2.2) para las pruebas de adsorción, considerando que las concentraciones de iones metálicos y el pH están en el rango de los intervalos de confianza de los datos reportados (Tabla 2, Anexos).

Tabla 2.2 Características de la muestra WL	
Concentración (mg/L)	

		Concentration (mg/L)								
	рН	Ni(II)	Co(II)	Al(III)	Mg(II)	Mn(II)	Cr(III)	Na(I)	Fe(II)	
WL	1,23	44,0	5,40	2986	1121	2063	295	43,96	1030	

2.5.2.2 Pretratamiento del WL antes de realizar los ensayos de adsorción La muestra de WL se trató previamente antes de realizar los ensayos de adsorción. El tratamiento previo se realizó para disminuir la concentración de los iones de hierro(II), cromo(III) y aluminio(III) que pueden competir con los iones de níquel(II) y cobalto(II) por los mismos sitios de adsorción del carbón activado y aumentar el pH de la solución. Estudios anteriores (Hernández et al. 2018b) demostraron que la remoción de los iones de níquel(II) se ve favorecida con el incremento del pH inicial, logrando los mejores resultados a pH 6.

El tratamiento previo se basó en los estudios de Cueto (2005). En el mismo se aplicó una corriente de aire para oxidar los iones de hierro(II) a hierro(III) y un proceso de neutralización con residuos sólidos de carbonato de amonio. Cueto (2005) alcanzó una disminución del contenido de aluminio(III) y cromo(III) en más del 90 % de sus valores iniciales, logrando concentraciones residuales de los iones metálicos de 130 mg/L y 30 mg/L respectivamente, a un pH final de 3,9 unidades.

El tratamiento previo consistió en dos etapas: (1) la oxidación del hierro(II) a hierro(III) usando dioxígeno de una corriente de aire, el hierro(III) se puede separar en forma de hidróxido a un pH más bajo que el hierro(II) (ver Tabla 2.3); (2) proceso de precipitación de los iones hierro(III), cromo(III) y aluminio(III) como hidróxidos empleando una solución de hidróxido de sodio. Los aspectos teóricos y las consideraciones matemáticas se explican a continuación:

(1) Proceso de oxidación del hierro(II) a hierro(III)

Las especies de hierro(II) se pueden oxidar a hierro(III) usando una corriente de aire (50 mL/min) durante 1 h. Las reacciones se basan en consideraciones termodinámicas, donde el potencial estándar para el sistema O_2/H_2O en un medio ácido es más alto que el potencial estándar para la semi-ecuación de Fe^{3+}/Fe^{2+} (Tabla 2.3), produciéndose la siguiente reacción general $\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(ac) + Fe^{2+}(ac) \rightleftharpoons H_2O(1) + Fe^{3+}(ac)$. La Tabla 2.3 también muestra las otras semi-ecuaciones para las especies de manganeso, níquel, cobalto y cromo. La ocurrencia de estas semi-ecuaciones por oxidación con O_2/H_2O en un medio ácido es termodinámicamente imposible debido a que su potencial estándar es mayor.

La determinación del tiempo necesario para completar la oxidación del hierro(II) a hierro(III) (ecuación 2.4) se basó en la cantidad estequiométrica de dioxígeno para realizar el proceso de oxidación y el contenido molar de dioxígeno en el aire (~21%), agregando un 20 % en exceso para asegurar una oxidación completa:

$$t = \frac{n_{O_2 \cdot M_{O_2}}}{0.21 \cdot F \cdot \rho_{air}}$$
(Ec. 2.4)

Donde *t* es el tiempo de oxidación (min), n_{O2} es la cantidad estequiométrica molar del doxígeno (mol), M_{O2} es el peso molecular del dioxígeno (g/moL), F es el flujo de la corriente de aire (mL/min) y ρ_{air} (g/mL) es la densidad del aire a 25 °C y 1 atm (1,84E-03 g/mL).

La cantidad de hierro(III) se midió mediante un método adaptado de valoración por oxidación-reducción para la determinación del contenido de hierro en un mineral. El hierro(III) se reduce totalmente a hierro(II) utilizando un exceso de cloruro de zinc (SnCl₂) y este se valora con dicromato de potacio (KCr₂O₇). El procedimiento de valoración se realizó por triplicado (Skoog et al. 2014).

Reacción	Potencial Estándar E° (V)
$\frac{1}{2}O_2(g)+2H^+(ac)+2e \rightleftharpoons H_2O(l)$	1,23
$Fe^{3+}(ac)+e \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac)$	0,77
$Mn^{3+}(ac)+e \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac)$	1,51
$MnO_2(s)+4H^+(ac)+2e \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac)+2H_2O(l)$	1,23
$MnO_{4}(ac)+8H^{+}(ac)+5e \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac)+4H_{2}O(l)$	1,51
$NiO_4^{2-}(ac)+8H^+(ac)+4e \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac)+4H_2O(l)$	1,80
$NiO_2(s)+4H^+(ac)+2e \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac)+2H_2O(l)$	1,75
$\mathrm{Co}^{3+}(\mathrm{ac})+\mathrm{e}\rightleftharpoons\mathrm{Co}^{2+}(\mathrm{ac})$	1,84
$Cr_2O_7^{2-}(ac)+14H^+(ac)+6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(ac)+7H_2O(l)$	1,33
$CrO_4^{2-}(ac)+8H^+(ac)+3e \rightleftharpoons Cr^{3+}(ac)+4H_2O(l)$	1,48
$\begin{split} &MnO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 2H_2O(l) \\ &MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l) \\ &NiO_4^{2-}(ac) + 8H^+(ac) + 4e \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac) + 4H_2O(l) \\ &NiO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac) + 2H_2O(l) \\ &Co^{3+}(ac) + e \rightleftharpoons Co^{2+}(ac) \\ &Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O(l) \\ &CrO_4^{2-}(ac) + 8H^+(ac) + 3e \rightleftharpoons Cr^{3+}(ac) + 4H_2O(l) \end{split}$	1,23 1,51 1,80 1,75 1,84 1,33 1,48

Tabla 2.3 Semi-ecuaciones y potenciales estándar (Bard et al. 1985; Vanýsek 2012)

(2) Proceso de precipitación

Durante la precipitación de hidróxidos metálicos como sustancias poco solubles, se establece un equilibrio de disociación-precipitación entre el sólido formado y sus iones en la solución que puede ser representado mediante:

$$M(OH)_{n}(s) \rightleftharpoons M^{n+}(ac) + nOH^{-}(ac)$$
(2.3)

Donde M es el ion metálico, n^+ es su valencia y n es el número de átomos de ion metálico involucrado en la reacción.

La principal característica del equilibrio iónico heterogéneo es la constante de producto de solubilidad (Kps). Cuando el producto de la actividad de los iones es mayor que la Kps, la solución está saturada y la fase sólida se puede separar. La Tabla 2.4 muestra las reacciones de equilibrio, las constantes de Kps y el valor de pH teórico para la precipitación de iones metálicos como hidróxidos, teniendo en cuenta su concentración inicial en el WL. El pH de la precipitación se calculó en función de la siguiente ecuación (Zelikman et al. 1975):

$$pH_{Me(OH)_n} = \frac{1}{n} \log Kps_{Me(OH)_n} - \log K_{H_2O} - \frac{1}{n} \log c(Me^{n+1})$$
(Ec. 2.5)

Donde K_{H2O} es la constante de equilibrio iónico para el agua igual a 10^{-14} y c (Meⁿ⁺) es la concentración molar para los iones metálicos (mol/L).

Tabla 2.4 Kps y valores teóricos de pH de precipitación (IUPAC, Solubility Data Series, 1979–1992; Wagman et al. 1982)

Equilibrio iónico	Kps a 25 °C	pH precipitación
$FeOH_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(ac) + 3OH^{-}(ac)$	2,79E-39	1,73
$AlOH_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(ac) + 3OH^{-}(ac)$	3,00E-34	3,14
$CrOH_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(ac) + 3OH^{-}(ac)$	7,00E-31	4,70
$FeOH_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac) + 2OH^{-}(ac)$	4,87E-17	6,71
$NiOH_2(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(ac) + 2OH^{-}(ac)$	5,48E-16	7,94
$CoOH_2(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(ac) + 2OH^{-}(ac)$	5,92E-15	8,91
$MnOH_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 2OH^{-}(ac)$	2,00E-13	6,86
$MgOH_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2OH^{-}(ac)$	5,61E-12	7,54

Como muestra la Tabla 2.4, los iones hierro(III), cromo(III) y aluminio(III) se pueden separar del WL en forma de hidróxidos a un pH inferior a 5. Mientras tanto, los iones de níquel(II), cobalto(II), manganeso(II) y magnesio(II) pueden permanecer en la solución. El diagrama de Pourbaix (Fig. 2.4) para las especies de níquel y cobalto confirma la alta estabilidad del níquel(II) y el cobalto(II) hasta un pH cercano a 10 unidades, a un pH más alto los iones pueden precipitar o formar otros iones (NiOH⁺, HNiO₂⁻ y HCoO₂⁻). Para los iones de hierro(III), cromo(III) y aluminio(III) (Fig. 1, Anexos), la región de estabilidad es para valores de pH inferiores a 3, 4 y 5, respectivamente.

Sin embargo, a medida que avanza el proceso de neutralización y se forman los hidróxidos correspondientes (Fe(OH)₃, Al(OH)₃, Cr(OH)₃), la reacción de precipitación es menos

favorecida de acuerdo con los principios de Le Chatelier (Atkins 1997), lo que aumenta la posibilidad de que ocurran otras reacciones de precipitación no deseadas (reacciones de coprecipitación). Definir la concentración de agente neutralizante (NaOH) es crucial, ya que las concentraciones más bajas son mejores para su manejo pero necesitan volúmenes más grandes, disminuyendo la concentración de los iones de níquel(II) y cobalto(II) en la solución por dilución. Los ensayos de neutralización con soluciones de hidróxido de sodio por debajo de 1 mol/L requieren volúmenes similares de la muestra de WL.

Se realizaron ensayos de cribado para seleccionar las mejores condiciones de neutralización. Las muestras de WL de 100 mL se sometieron a un proceso de neutralización en una o dos etapas en un Erlenmeyer de 250 mL, a ~50 °C, velocidad de agitación de 50 rpm, con una concentración del reactivo de 1, 1,5, 2 y 2,5 mol/L. Las muestras obtenidas (WL_x) se filtraron utilizando un papel de filtración de Ø 150 mm. Para el proceso de neutralización en dos etapas, la fase acuosa separada del sólido formado fue conducida nuevamente para realizar el proceso de neutralización. Luego la solución fue filtrada nuevamente. El proceso de neutralización usando una o dos etapas se realizó hasta alcanzar un pH final ~5 y ~6 unidades. El pH final se seleccionó para asegurar la precipitación máxima de los iones de hierro(III), aluminio(III), cromo(III) y condiciones adecuadas para la remoción del níquel(II) y el cobalto(II) durante el proceso de adsorción.

2.5.2.3 Evaluación del efecto de la dosis de adsorbente, etapas de adsorción y temperatura para el licor ácido residual (WL)

El efecto de las dosis de adsorbente (relación sólido/líquido entre 1 - 3,5 g/L), etapas de adsorción y temperatura (25 - 45 °C) se evaluaron utilizando pruebas de adsorción por lotes en Erlenmeyer de 250 mL conteniendo 50 mL de WL. La evaluación de las etapas de adsorción consecutivas para lograr concentraciones de equilibrio para el níquel(II) y cobalto(II) adecuadas se realizó utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente. La solución inicial en cada caso fue la solución final de la etapa de adsorción anterior después de la separación del adsorbente mediante filtración. El pH inicial para cada nueva prueba se ajustó con soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) o ácido clorhídrico (HCl) al 0,1 mol/L. Las pruebas se realizaron empleando los mismos procedimientos descritos en las secciones 2.5 y 2.5.1.

2.5.2.4 Estudio del mecanismo de adsorción en el sistema multimetálico

Se evaluó el comportamiento del proceso de adsorción del níquel(II) y cobalto(II) en presencia de los otros iones metálicos (manganeso(II), magnesio(II), aluminio(III) y sodio(I)). El pH inicial, las dosis de adsorbente y la concentración de iones metálicos se seleccionaron de acuerdo con los resultados de las etapas de adsorción. Los modelos de Langmuir (Ec. 1.4), Freundlich (Ec. 1.6) y Langmuir-Freundlich (Ec. 1.7) se ajustaron a los datos del equilibrio de adsorción mediante el ajuste de regresión no lineal empleando el software Origin 6.1.

Los parámetros termodinámicos (variación de energía libre ΔG_{ads} , variación de entalpía ΔH_{ads} y entropía ΔS_{ads}) del proceso de adsorción empleando el WL fueron calculados de acuerdo a las ecuaciones 1.9 y 1.10. Los valores de ΔH_{ads} (kJ/mol) y ΔS_{ads} (J/molK) fueron obtenidos a partir de la pendiente y el intercepto de la recta ln K_e versus 1/T (Eq. 1.10). Fue asumido que las soluciones son diluidas ($\gamma_e = 1$) y que la constante de equilibrio (K_e) puede ser aproximadamente igual a K_a (Ec. 1.13).

2.6 Pruebas de desorción

La desorción es la reversión del proceso de adsorción, por tanto todas las condiciones que conducen a una disminución de la adsorción aumentan la cantidad de adsorbato que se puede desorber (Somorjai y Li 2010). Cuando el adsorbato se debe transferir a una fase líquida, el proceso de desorción se realiza mediante extracción con un solvente. Entre los productos químicos más utilizados para la desorción de iones metálicos se encuentran los ácidos inorgánicos como: ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO₃) (Basso et al. 2002; Pap et al. 2016; Dotto et al. 2016). Sin embargo, el ácido sulfúrico (H₂SO₄) también podría usarse con el mismo propósito y es producido por la fábrica Pedro Sotto Alba.

Con el fin de seleccionar un reactivo químico apropiado para la desorción de los iones de níquel(II) y cobalto(II), se llevaron a cabo pruebas de desorción con soluciones entre 0,01 y 0,75 mol/L de ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO₃). Las pruebas se realizaron a 25 °C, 50 rpm de velocidad de agitación en un Erlenmeyer de 250 mL durante 24 h. La efectividad de desorción (D_E) se calculó mediante la siguiente expresión:

$$D_E(\%) = \left(\frac{c_{eq_{desorbido}} V_{\hat{a}cido}}{(c_o - c_{eq}) V_L}\right) 100$$
(Ec. 2.6)

Donde c_{eq} desorbido, c_o y c_{eq} (mg/L) son las concentraciones de los iones metálicos en la solución después de la prueba de desorción, la concentración inicial y de equilibrio después del proceso de adsorción, $V_{ácido}$ y V_L (L) son el volumen de ácido y de la solución utilizada durante los ensayos.

2.7 Conclusiones del capítulo 2

De acuerdo con los materiales, métodos, equipos y técnicas analíticas utilizados durante la investigación, se pueden formular las siguientes clonclusiones:

- El efecto del pretratamiento químico con soluciones de sulfuro de sodio en las características químicas y texturales de los carbones activados de las cascarillas de café y cacao puede evaluarse mediante la correlación de varios resultados analíticos, tales como: ATR-FTIR, valoración de Boehm, FRX, índice de yodo e isotermas de adsorción desorción de nitrógeno.
- El mecanismo de adsorción de los iones de níquel(II) y cobalto(II) presentes en el WL se puede confirmar correlacionando los resultados de adsorción en soluciones de los iones mono-, bi- y multimetálicas, datos termodinámicos y las ecuaciones de isotermas de adsorción.
- La tecnología de tratamiento del WL para recuperar iones de níquel(II) y cobalto(II) se basa en un proceso de precipitación en varias etapas mediante el control cuidadoso del pH y procesos de adsorción - desorción.

Capítulo 3 Resultados y discusión: producción de carbón activado y estudios de adsorción

El capítulo presenta la discusión de los resultados de la investigación. El efecto del tratamiento químico previo con sulfuro de sodio sobre las características químicas y texturales de los carbones activados de cascarillas de café y cacao y el mecanismo de adsorción de los iones níquel(II) y cobalto(II) presentes en el licor ácido residual.

3.1 Resultados del proceso de optimización de múltiples respuestas Para seleccionar las condiciones de producción de carbón activado que permiten maximizar el rendimiento y la capacidad de adsorción, se aplicó la técnica de optimización de múltiples respuestas, basada en un diseño factorial completo 2³, análisis de varianza (ANOVA) y la función de deseabilidad.

3.1.1 Resultados del diseño factorial completo 2³ para la producción de HAC y CAC

Las tablas 3.1 y 3.2 muestran los resultados experimentales basados en un diseño factorial completo 2³ para la producción de los carbones activados de cascarilla de café (HAC) y cascarilla de cacao (CAC). Las 16 corridas experimentales realizadas representan la posible combinación de forma aleatoria de los factores codificados (variables independientes) con sus réplicas. También se presentan las respuestas observadas y pronosticadas para la capacidad de adsorción del carbón activado (R2) y el rendimiento (R1) para el HAC y el CAC.

El efecto de los factores (variables independientes) y sus interacciones en ambas respuestas se pueden representar mediante una relación empírica expresada por una ecuación lineal. Los modelos matemáticos obtenidos a partir del diseño experimental factorial completo 2^3 y las variables de entrada para ambos adsorbentes se expresan mediante ecuaciones (3.1-3.4). El coeficiente de correlación o regresión R² es una medida de la calidad de los modelos desarrollados para predecir la respuesta del sistema. La diferencia en el R² ajustado (una medida de la cantidad de variación en la media explicada por el modelo) y el R² predicho (una medida de la variación en los datos explicados por el modelo) debe ser de aproximadamente 0,20. En el estudio, todos los valores de R² predichos están razonablemente de acuerdo con los R² ajustados. Los modelos se pueden utilizar para navegar por el espacio de diseño.

	V	/ariab	les	Respuestas							
Corrida	inde	ependi	entes	R1 (r	endimient	o %)	R	R2 (q_e mg/g)			
No.	(co	odifica	idas)								
	Α	В	С	Obs.	Pred.	Res.	Obs.	Pred.	Res.		
1	-1	1	-1	49,44	49,19	0,25	51,13	51,34	-0,21		
2	-1	-1	-1	53,98	53,28	0,70	50,55	50,55	0,00		
3(*,1)	-1	1	-1	48,95	49,19	-0,24	51,56	51,34	0,22		
4	1	1	-1	37,28	37,66	-0,38	50,95	51,27	-0,32		
5	1	-1	1	34,28	34,91	-0,63	50,39	50,22	0,17		
6	1	1	1	28,39	28,30	0,01	51,11	51,13	-0,02		
7	-1	-1	1	55,93	55,05	0,88	49,00	48,82	0,18		
8	1	-1	-1	42,76	42,50	0,26	50,55	50,55	0,00		
9 ^(*,4)	1	1	-1	38,04	37,66	0,38	51,60	51,27	0,33		
10	-1	1	1	43,18	42,43	0,75	50,27	50,28	-0,01		
11(*,6)	1	1	1	28,20	28,30	-0,01	51,16	51,13	0,02		
12	-1	1	1	41,67	42,43	-0,76	50,28	50,28	0,01		
13(*,8)	1	-1	-1	42,24	42,50	-0,26	50,55	50,55	0,00		
14(*,7)	-1	-1	1	54,17	55,05	-0,88	48,64	48,82	-0,18		
15(*,5)	1	-1	1	35,53	34,91	0,63	50,05	50,22	-0,17		
16 ^(*,2)	-1	-1	-1	52,58	53,28	-0,70	50,55	50,55	0,00		

Tabla 3.1 Diseño experimental basado en un diseño factorial completo 2³ para el HAC

(*, #) Réplica de la corrida #, es decir (*, 1) réplica de la corrida 1. Obs.: Observado, Pred.: Predicho, Res.: Residual

 $R1_{HAC} = 42,91 - 7,07A - 3,52B - 2,74C + 0,66AB - 1,50AC - 1,29BC + 0,85ABC$

(Ec. 3.1)

Predicho R^2 =0,9958 y ajustado R^2 =0,9922

 $R2_{HAC} = 50,52 + 0,27A + 0,49B - 0,41C - 0,076AB + 0,29AC + 0,11BC - 0,059ABC$

(Ec. 3.2)

Predicho R^2 =0,9562 y ajustado R^2 =0,9179

Los signos negativos en las ecuaciones (3.1–3.4) muestran efectos antagónicos, mientras que los signos positivos muestran efectos sinérgicos. La Fig. 3.1 ilustra la perturbación en las respuestas del sistema con el cambio en los niveles de los factores codificados desde un punto de referencia. Para el rendimiento (R1), el incremento en los factores estudiados tiene un efecto negativo para ambos adsorbentes, mientras que para la capacidad de adsorción

(R2) el aumento de los factores A (temperatura) y B (tiempo de activación) tiene un efecto positivo. La influencia de C (cantidad de agua) depende de la materia prima utilizada para la producción del carbón activado. Su aumento tiene una consecuencia negativa para la capacidad de adsorción del HAC y lo contrario para el CAC.

	V	Varial	oles	Respuestas							
Corrida	inde	epend	lientes	R1 (r	rendimiento	o%)	R2 (q_e mg/g)				
No.	(co	odific	adas)								
	Α	В	С	Obs.	Pred.	Res.	Obs.	Pred.	Res.		
1	1	1	-1	41,89	41,46	0,43	57,71	57,34	0,37		
2(*,1)	1	1	-1	41,03	41,46	-0,43	56,97	57,34	-0,37		
3	1	1	1	40,10	39,66	0,44	58,82	58,88	-0,06		
4	1	-1	-1	53,72	54,27	-0,55	51,81	52,20	-0,39		
5	-1	-1	-1	66,12	66,05	0,07	50,00	50,21	-0,21		
6(*,5)	-1	-1	-1	65,98	66,05	-0,07	50,42	50,21	0,21		
7	-1	-1	1	52,28	53,34	-1,06	53,37	53,13	0,24		
8	-1	1	1	47,60	47,00	0,60	57,54	57,27	0,27		
9(*,7)	-1	-1	1	54,40	53,34	1,06	52,89	53,13	-0,24		
10(*,8)	-1	1	1	46,39	47,00	-0,61	57,01	57,27	-0,26		
11(*,4)	1	-1	-1	54,83	54,27	0,56	52,60	52,20	0,40		
12	-1	1	-1	53,48	53,78	-0,30	55,35	55,55	-0,20		
13(*,12)	-1	1	-1	54,07	53,78	0,29	55,75	55,55	0,20		
14(*,3)	1	1	1	39,23	39,66	-0,43	58,95	58,88	0,06		
15	1	-1	1	43,49	44,33	-0,84	57,17	57,09	0,08		
16(*,15)	1	-1	1	45,16	44,33	0,83	57,02	57,09	-0,08		

Tabla 3.2 Diseño experimental basado en un diseño factorial completo 2³ para el CAC

(*, #) Réplica de la corrida #, es decir (*, 1) réplica de la corrida 1. Obs.: Observado, Pred.: Predicho, Res.: Residual

 $R1_{CAC} = 49,99 - 5,05A - 4,51B - 3,90C + 0,14AB + 0,97AC + 1,76BC + 0,28ABC$

(Ec. 3.3)

Predicho R^2 =0,9944 y ajustado R^2 =0,9894

 $R2_{CAC} = 55,21 + 1,17A + 2,05B + 1,38C - 0,32AB + 0,22AC - 0,57BC - 0,27ABC$ (Ec. 3.4)

Predicho $R^2=0,9921$ y ajustado $R^2=0,9851$

El efecto de la temperatura y el tiempo de activación en las respuestas del sistema se puede explicar de la siguiente manera: a medida que la temperatura y el tiempo de activación aumentan, el desarrollo de nuevos poros como resultado de la liberación de materia volátil y la ampliación de los existentes permiten el incremento de la capacidad de adsorción hasta las condiciones óptimas. Sin embargo, esto provoca una disminución en el rendimiento. El incremento de la cantidad de agua agregada (como vapor) produce la apertura de nuevos poros en la estructura de carbón, pero los flujos más altos pueden dañar la estructura del carbón activado más severamente.



Fig. 3.1 Perturbación en las respuestas del sistema por el cambio de los niveles de los factores A, B y C: a) y b) HAC, c) y d) CAC.

La importancia de los efectos del modelo y sus interacciones en las respuestas del sistema se estudiaron mediante el análisis de varianza (ANOVA). ANOVA es una técnica estadística que subdivide la variación total de los datos en módulos relacionados con fuentes definidas de variación, con el objetivo de comprobar hipótesis sobre los parámetros

del modelo (Montgomery 1997). La suma de los cuadrados (SS) cuantifica su importancia en el proceso y los valores de p<0,05 indican que los términos del modelo son significativos. Como se muestra en la Tabla 3.3, los efectos principales y sus interacciones tienen un mayor impacto en R1 que en R2 para ambos adsorbentes. Los modelos, los efectos principales y sus interacciones son significativos, excepto los efectos AB y ABC para R1_{CAC} y R2_{HAC}. Entre todas las variables significativas, la temperatura (A) tiene el mayor efecto en la respuesta R1 para HAC y CAC (Fig. 3.1a, 3.1c). Mientras que para R2, el tiempo de activación (B) tiene el mayor efecto para ambos carbones activados (Fig. 3.1b, 3.1d). Después de eliminar los términos insignificantes, los modelos resultantes para R2_{HAC} y R1_{CAC} se pueden expresar como (según la Tabla 3.3):

 $R2_{HAC} = 50,52 + 0,27A + 0,49B - 0,41C + 0,29AC + 0,11BC$ (Ec. 3.5)

 $R1_{CAC} = 49,99 - 5,05A - 4,51B - 3,90C + 0,97AC + 1,76BC$ (Ec. 3.6)

Las ecuaciones para $R1_{HAC}$ (3.1) y $R2_{CAC}$ (3.4) se matienen invariables.

		R 1	(%)		R2 (mg/g)			
Fuente	SS	Error	Valor	Valor	SS	Error	Valor	Valor
		estándar	F	Р		estándar	F	Р
				HAG	5			
modelo	1200,12	0,20	273,65	<0,0001	9,34	0,058	24,97	<0,0001
Α	800,61	0,20	1277,85	<0,0001	1,20	0,058	22,43	0,0015
В	198,25	0,20	316,42	<0,0001	3,78	0,058	70,78	<0,0001
С	120,56	0,20	192,43	<0,0001	2,67	0,058	50,01	0,0001
AB	6,92	0,20	11,04	0,0105	0,09	0,058	1,74	0,2236
AC	35,76	0,20	57,08	<0,0001	1,36	0,058	25,39	0,0010
BC	26,57	0,20	42,41	0,0002	0,18	0,058	3,38	0,0033
ABC	11,46	0,20	18,29	0,0027	0,06	0,058	1,03	0,3392
				CAC				
modelo	1044,52	0,22	201,58	<0,0001	128,66	0,090	142,84	<0,0001
Α	408,75	0,22	552,19	<0,0001	21,90	0,090	170,21	<0,0001
В	325,71	0,22	440,01	<0,0001	67,32	0,090	523,19	<0,0001
С	243,91	0,22	329,50	<0,0001	30,69	0,090	238,52	<0,0001
AB	0,33	0,22	0,44	0,5245	1,64	0,090	12,73	0,0073
AC	15,00	0,22	20,26	0,0020	0,80	0,090	6,23	0,0372
BC	49,60	0,22	67,00	<0,0001	5,15	0,090	40,05	0,0002
ABC	1,24	0,22	1,67	0,2321	1,16	0,090	8,98	0,0172

Tabla 3.3 Análisis de varianza, resultados (ANOVA)

 $\mathbf{D} \mathbf{1} \left(0 \right)$

SS: Suma de cuadrados

3.1.2 Función de deseabilidad para la optimización de múltiples respuestas

La optimización de las respuestas del sistema (rendimiento y capacidad de adsorción) se realizó mediante una técnica de optimización de múltiples respuestas. Las condiciones óptimas de operación, como la temperatura de activación, el tiempo y la cantidad de agua, se establecieron en el rango estudiado para maximizar el rendimiento (R1) y la capacidad de adsorción (R2). La ponderación para ambas respuestas se fijó en 1. La versión 10 del software *Design Expert* permite variar la importancia de las respuestas del sistema entre 5 y 1 (valores máximo y mínimo). Sin embargo, los efectos principales tienen un mayor impacto en R1 que en R2 y cuando la importancia de R2 aumenta de 1 a 5, la capacidad de adsorción (R2) aumenta pero el rendimiento (R1) disminuye. Los valores de R1 disminuyen más bruscamente cuando la importancia de R2 se fija entre 3 y 5 (Tablas 3 y 4, Anexos). Para el estudio, la importancia de las respuestas del sistema se fijaron en 5 y 2 para R1 y R2, respectivamente. En la figura 3.2 se muestra la respuesta 3D de deseabilidad.



Fig. 3.2 Gráfica de superficie de respuesta 3D de deseabilidad: a) El efecto de la temperatura y la cantidad de agua para la deseabilidad del HAC a un tiempo de activación de 30,5 min, b) El efecto de la temperatura y el tiempo de activación para la deseabilidad de HAC a una cantidad de agua fija de 10 mL, c) El efecto de la temperatura y la cantidad de agua para la deseabilidad del CAC a un tiempo de activación de 39,0 min, d) El efecto de la temperatura y el tiempo de activación para la deseabilidad del CAC a un tiempo de activación para la deseabilidad del CAC a un tiempo de activación para la deseabilidad del CAC a una cantidad de agua de 10 mL.

Para el HAC el mejor valor de deseabilidad es 0,821 con respuestas pronosticadas del sistema de R1: 53,11 % y R2: 50,58 mg/g. Las condiciones de operación son: temperatura 850 °C, tiempo de activación 30,5 min y cantidad de agua 10 mL (Fig. 3.2a y 3.2b). Mientras que para CAC el mejor valor de deseabilidad es 0,603 con respuestas pronosticadas del sistema de R1: 58.72 % y R2: 53.40 mg/g a una temperatura de 850 °C, tiempo de activación de 39,0 min y cantidad de agua de 10 mL (Fig. 3.2c y 3.2d). Estas condiciones de operación que maximizan las respuestas de ambos sistemas (rendimiento y capacidad de adsorción) se seleccionaron para producir los carbones activados pretratados con sulfuro de sodio.

3.2 Ensayos de cribado para los carbones activados pretratados con sulfuro de sodio

Se estudió la relación adecuada volumen/masa (solución de sulfuro de sodio/bio-carbón) para producir los materiales adsorbentes pretratados químicamente (S-HAC y S-CAC). La Tabla 3.4 muestra los grupos funcionales superficiales (según la valoración de Boehm) y la determinación del área superficial (según el índice de yodo) para los carbones activados. Cuando la proporción de solución de sulfuro de sodio/biocarbón aumenta para producir S-HAC_x y S-CAC_x, el área superficial incrementa pero el contenido total de grupos funcionales totales disminuye para todas las muestras. Los mayores cambios en la cantidad de grupos funcionales superficiales son para los grupos carboxílicos y fenólicos. Como para el desarrollo adecuado del proceso de adsorción se necesita una combinación apropiada entre las características químicas y texturales de los carbones activados, se realizaron pruebas de adsorción con soluciones de níquel(II), níquel(II) más cobalto(II) y multimetálicas.

		Índice de			
Muestra	Carboxilo	Lactona	Fenólico	Total	– yodo (mg/g)
HAC	0,581	0,095	0,417	1,093	541
S-HAC ₂₅	0,557	0,209	0,107	0,873	557
$S-HAC_{50}$	0,321	0,214	0,116	0,651	582
S-HAC ₇₅	0,189	0,203	0,121	0,513	607
$S-HAC_{100}$	0,125	0,227	0,088	0,440	612
CAC	0,774	0,136	0,603	1,513	513
S-CAC ₂₅	0,443	0,129	0,289	0,861	602
S-CAC ₅₀	0,293	0,102	0,091	0,486	632
S-CAC ₇₅	0,106	0,207	0,017	0,330	667
S-CAC ₁₀₀	0,037	0,116	0,051	0,204	694

Tabla 3.4 Características de los carbones activados pretratados con sulfuro de sodio

Se realizó una evaluación simultánea de las dosis de adsorbente y la temperatura en el porcentaje de remoción de los carbones activados, para las soluciones de níquel(II) (Fig. 3.3) y níquel(II) más cobalto(II) (Tablas 5 y 6, Anexos), de acuerdo con sus concentraciones iniciales en el WL. Al aumentar las dosis de adsorbente de 25 a 37,5 mg, se observa un incremento en el porcentaje de remoción de níquel(II). El aumento adicional en la dosis de adsorbente de 37,5 a 50 mg (0,75 – 1,0 g/L) no tiene impacto para las muestras de HAC y CAC, independientemente de la temperatura de trabajo. Sin embargo, a 25 °C para los carbones activados pretratados con sulfuro de sodio (S-HAC₂₅, S-HAC₅₀, S-HAC₇₅, S-HAC₁₀₀, S-CAC₂₅, S-CAC₅₀, S-CAC₇₅ y S-CAC₁₀₀) un incremento en el porcentaje de remoción de níquel(II) entre 35 °C y 55 °C solo se avidancia al aumentor la dosis de adsorbente.

evidencia al aumentar la dosis de adsorbente de 25 a 37,5 mg. El incremento de la temperatura de 45 °C a 55 °C no tiene impacto en el proceso de remoción a ninguna de las dosis de adsorbente estudiada. El mejor rendimiento se obtuvo a 37,5 mg y 45 °C. En estas condiciones, las concentraciones de iones de níquel(II) y cobalto(II) en la solución son inferiores a 0,2 y 0,01 mg/L, respectivamente. Se lograron porcentajes de remoción superiores al 97 % de níquel(II) (Fig. 3.3 y Tablas 5 y 6, Anexos) y 98 % de cobalto(II) (Tablas 5 y 6, Anexos).



Fig. 3.3 Efecto de las dosis de adsorbente y la temperatura para CAs en la remoción de iones Ni(II) con C₀ Ni(II) = 40 mg/L (a) HAC, (b) S-HAC25, (c) S-HAC50, (d) S-HAC75, (e) S-HAC100, (f) CAC, (g) S-CAC25, (h) S-CAC50, (i) S-CAC75, (j) S-CAC100, V = 50 mL, pH inicial = 6, pH final 7,9 - 8,6; velocidad de agitación 50 rpm, t = 24 h, clase de tamaño de partícula >0,063 mm).



Fig. 3.3 Efecto de las dosis de adsorbente y la temperatura para CAs en la remoción de iones Ni(II) con C₀ Ni(II) = 40 mg/L (a) HAC, (b) S-HAC₂₅, (c) S-HAC₅₀, (d) S-HAC₇₅, (e) S-HAC₁₀₀, (f) CAC, (g) S-CAC₂₅, (h) S-CAC₅₀, (i) S-CAC₇₅, (j) S-CAC₁₀₀, V = 50 mL, pH inicial = 6, pH final 7,9 - 8,6, velocidad de agitación 50 rpm, t = 24 h, clase de tamaño de partícula >0,063 mm).

Se realizaron pruebas de adsorción en una solución multimetálica simulando el WL: 40 mg/L de níquel(II), 5 mg/L de cobalto(II), 1062 mg/L de magnesio(II) y 1858 mg/L de manganeso(II). Los experimentos se llevaron a cabo a 45 °C (temperatura seleccionada según los mejores resultados alcanzados en los ensayos previos de adsorción en soluciones mono- y bimetálicas) a 1,25 y 2,5 g/L de dosis de adsorbente (Tabla 3.5).

A 1,25 g/L para los carbones activados de cascarillas de café, los porcentajes de remoción para el níquel(II) y el cobalto(II) son mayores para los adsorbentes tratados químicamente (S-HAC₂₅, S-HAC₅₀, S-HAC₇₅, S-HAC₁₀₀) en comparación con el no pretratado (HAC). Para el S-HAC₅₀, se observó un incremento en el porcentaje de remoción de 12,84 % y

4,39 % para el níquel(II) y el cobalto(II), en comparación con el HAC. Luego las remociones de níquel(II) y cobalto(II) se mantienen prácticamente constantes para el S-HAC₇₅ y el S-HAC₁₀₀. La misma tendencia se observa a 2,50 g/L, donde los porcentajes de remoción del S-HAC₅₀ superan a los del HAC en 17,68 % y 11,48 %, para el níquel(II) y el cobalto(II) respectivamente. A 1,25 g/L prácticamente no se observó aumento en la remoción del magnesio(II) y el manganeso(II) para ninguno de los carbones activados de cascarilla de café estudiados. Sin embargo a 2,5 g/L, S-HAC_x alcanzó mayores remociones que el HAC para el manganeso(II).

A 1,25 g/L para los carbones activados de cascarillas de cacao, los porcentajes de remoción de manganeso(II) y magnesio(II) aumentan con el incremento de la relación de solución de sulfuro de sodio/masa de bio-carbón. Después de usar 50 mL de solución de sulfuro de sodio para obtener el adsorbente S-CAC₅₀, los porcentajes de remoción se mantienen casi constantes para el S-CAC₇₅ y el S-CAC₁₀₀. Sin embargo, no se encontró una mejor adsorción del níquel(II) y el cobalto(II). A dosis de adsorbente de 2,50 g/L, se observa la misma tendencia para el manganeso(II) y el magnesio(II). Se logró un ligero incremento de 0,94 % y 2,36 % para las remociones del níquel(II) y el cobalto(II) para el S-CAC₅₀. El S-HAC₅₀ demostró tener porcentajes de remoción de níquel(II) y cobalto(II) de 69,27 y 48,68 % respectivamente, excediendo el 30,44 y 21,19 % alcanzados con el S-CAC₅₀. Como con el S-HAC₅₀ y el S-CAC₅₀ se obtienen los mejores resultados de remoción en la mezcla multimetálica, se seleccionó una relación de 50 mL de solución de sulfuro de sodio/8 g de bio-carbón para producir los carbones activados pretratados químicamente, denominados en el resto del texto como S-HAC y S-CAC.

		Ni(II)		Co	Co(II)		Mn(II)		Mg(II)	
Muestra	Dosis	qe	R %	qe	R %	qe	R %	qe	R %	
	(g/L)	(mg/g)		(mg/g)		(mg/g)		(mg/g)		
HAC		6,23	39,14	0,68	33,91	122,08	16,43	24,68	5,81	
S-HAC ₂₅		6,97	43,82	0,71	35,23	119,85	16,23	27,13	6,39	
S-HAC ₅₀	1,25	8,27	51,98	0,77	38,30	120,60	16,23	27,28	6,42	
S-HAC ₇₅		8,14	51,16	0,78	38,80	121,71	16,27	28,34	6,67	
S-HAC ₁₀₀		8,29	52,09	0,82	38,38	120,68	16,24	28,45	6,70	
CAC		3,97	24,97	0,27	13,61	32,68	4,40	10,24	2,41	
S-CAC ₂₅		3,64	22,85	0,29	14,24	93,40	12,57	20,06	4,72	
S-CAC ₅₀	1,25	3,78	23,76	0,33	16,46	119,92	16,14	25,88	6,09	
S-CAC ₇₅		2,64	23,38	0,32	16,60	121,24	16,21	27,74	6,53	
S-CAC ₁₀₀		3,23	23,61	0,33	16,76	119,19	16,17	28,32	6,67	
HAC		4,10	51,59	0,38	37,22	80,68	21,71	11,68	5,50	
S-HAC ₂₅		4,39	55,23	0,37	37,62	101,56	27,33	13,97	6,58	
S-HAC ₅₀	2,50	5,51	69,27	0,49	48,68	104,10	28,01	14,34	6,75	
S-HAC ₇₅		5,49	69,06	0,48	47,12	105,14	28,29	14,91	7,02	
S-HAC ₁₀₀		5,46	69,11	0,49	48,11	104,55	28,13	14,79	6,96	
CAC		3,01	37,89	0,25	25,13	47,90	12,86	8,62	4,06	
S-CAC ₂₅		3,20	37,46	0,27	26,52	57,76	15,54	11,35	5,35	
S-CAC ₅₀	2,50	3,09	38,83	0,28	27,49	82,46	22,19	13,12	6,18	
S-CAC ₇₅		2,98	38,69	0,29	27,87	83,34	22,43	14,65	6,90	
S-CAC ₁₀₀		3,10	38,94	0,28	27,77	83,76	22,54	14,36	6,76	

Tabla 3.5 Resultados de ensayos de cribado para el sistema multimetálico

pH final: entre 7,5-9,03

3.3 Caracterización de los materiales adsorbentes

La Tabla 3.6 muestra las características granulométricas para los materiales adsorbentes. Como solo durante la formación del bio-carbón, el tamaño de las partículas cambia, debido al movimiento constante de un tornillo de Arquímedes; HAC y S-HAC, CAC y S-CAC tienen la misma distribución de tamaño (la activación se realizó en un horno de reactor estático horizontal). Los HAC y S-HAC están conformados principalmente por partículas entre 1–0,5 y 0,5–0,125 mm con 52,15 y 34,34 % en peso, respectivamente. Sin embargo, para el CAC y el S-CAC las clases de tamaños principales son 2–1 y 1–0,5 mm con 44,42 y 25,32 % en peso, respectivamente.

	% en peso de muestra seca						
Distribución de	HAC y S-HAC	CAC y S-CAC					
tamaño (mm)							
> 2	0,18	6,17					
2 – 1	11,73	44,42					
1 - 0,5	52,15	25,32					
0,5 - 0,125	34,34	19,69					
0,125 - 0,063	1,41	3,70					
< 0,063	0,19	0,70					
Total	100	100					

Tabla 3.6 Distribución de tamaño para: HAC, S-HAC, CAC y S-CAC

Las composiciones elementales y próximas de los materiales adsorbentes se muestran en la Tabla 3.7. El tratamiento químico previo con sulfuro de sodio tiene un impacto significativo en la composición de los carbones activados al disminuir el contenido de oxígeno, humedad, cenizas y compuestos volátiles, y aumentar el carbono total y fijo. La cantidad de azufre está por debajo del límite de detección para todas las muestras.

Tabla 3.7 Composición elementa	al y próxima para	los carbones activados.
--------------------------------	-------------------	-------------------------

	Composi	ición ele	mental ((% en pe	eso)	Composición proxima (% en peso)				
Muestra	С	Н	Ν	S	O ^a	Humedad	Volátil	Ceniza	Carbono	
									fijo	
HAC	59,30	1,34	0,75	<dl< td=""><td>13,69</td><td>5,94</td><td>21,84</td><td>24,92</td><td>47,30</td></dl<>	13,69	5,94	21,84	24,92	47,30	
CAC	48,82	1,21	0,84	<dl< td=""><td>11,61</td><td>6,02</td><td>18,44</td><td>35,83</td><td>39,71</td></dl<>	11,61	6,02	18,44	35,83	39,71	
S-HAC	67,45	1,24	0,77	<dl< td=""><td>12,87</td><td>4,12</td><td>20,06</td><td>17,67</td><td>58,15</td></dl<>	12,87	4,12	20,06	17,67	58,15	
S-CAC	57,61	1,27	0,95	<dl< td=""><td>9,21</td><td>4,10</td><td>16,28</td><td>30,96</td><td>48,66</td></dl<>	9,21	4,10	16,28	30,96	48,66	

^a por diferencia: O% = 100% - (C + H + N + cenisa)%; <DL = por debajo del límite de detección

Los espectros ATR-FTIR (Fig. 3.4) revelan picos de absorción más intensos para el CAC. Para el HAC las bandas ubicadas a 3639 cm⁻¹ corresponden a vibraciones de estiramiento del enlace O-H pertenecientes a grupos hidroxilos aislados (Coates 2006; Do-Carmo 2016); 1373 cm⁻¹ estiramiento del –OH característico del fenol o alcohol terciario (Coates 2006); varios picos entre 850–610 cm⁻¹ se pueden atribuir a vibraciones del grupo –OH fuera del plano de enlace correspondientes a alcoholes (Coates 2006). Después del tratamiento químico, las bandas de estiramiento O-H son menos intensas para el S-HAC. El CAC tiene picos de absorción a 1511 cm⁻¹ (estiramiento de enlaces aromáticos C=C-C) (Coates 2006), 1385 cm⁻¹ (estiramiento –OH de fenoles o alcoholes terciarios) (Coates 2006), 1038 cm⁻¹ (estiramiento C–O de alcoholes primarios o vibración esquelética del C–C) (Coates 2006) y varios picos entre 900–620 cm⁻¹ (vibraciones del –OH fuera del plano de enlace correspondiente a alcoholes) (Coates 2006). El pretratamiento químico del CAC conduce a la eliminación de casi todos los grupos funcionales, solo la banda correspondiente al estiramiento C–O o vibración esquelética C–C es observada para el S-CAC.



Fig. 3.4 Espectros ATR-FTIR (a) — HAC, —S-HAC, (b) — CAC, — S-CAC.



Fig. 3.4 Espectros ATR-FTIR (a) — HAC, —S-HAC, (b) — CAC, — S-CAC.

La fracción de materia mineral total (basada en FRX) y se muestra en la Tabla 3.8. Los carbones activados pretratados con la solución de sulfuro de sodio muestran un aumento en el contenido de sodio y azufre debido al tratamiento. El procedimiento de lavado con agua produce una fuerte disminución del contenido de potasio y una variación menos intensa de los contenidos de calcio y magnesio. Las Tablas 7 y 8 (Anexos) muestran la fracción de materia mineral total de los carbones activados.

	Materia mineral (% en peso)								
Muestra	Na	K	S	Mg	Ca				
HAC	0,11	13,80	0,33	1,88	9,40				
CAC	0,19	17,00	0,39	5,58	4,35				
S-HAC	2,35	6,66	0,80	2,09	10,20				
S-CAC	2,76	8,13	0,58	5,22	3,72				

Tabla 3.8 Fracción de materia mineral de ACs

La figura 3.5 presenta las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C para las muestras. Para el CAC, la forma de la isoterma muestra un fuerte aumento a baja presión relativa de p/p_0 y alcanza una meseta en un amplio rango de p/p_0 , (Fig. 3.5a). Esta forma puede clasificarse como isoterma tipo I, características de los materiales microporosos, que

tienen principalmente microporos estrechos (Thommes et al. 2015). Sin embargo, para el HAC, el S-HAC y el S-CAC, la forma de la isoterma aumenta continuamente hasta el final de la presión relativa. Estas muestras tienen una combinación de isotermas Tipo I con Tipo IV, características de los materiales microporosos y mesoporosos (Thommes et al. 2015). El tratamiento químico de los materiales adsorbentes conduce a una mayor captación de nitrógeno al mismo valor de presión relativa (p/p₀) y ciclos de histéresis más intensos durante la desorción, generalmente asociados con la condensación capilar en los mesoporos (Thommes et al. 2015). El desarrollo de mesoporosidad (V_{Mes}), mayor volumen de microporos (V_{DR}), mayor área superficial (S_{BET}) y aumento del volumen de poros totales (V_T) (Tabla 3.9) del S-HAC y el S-CAC, en comparación con el HAC y el CAC, demuestra que el pretratamiento de los carbones con sulfuro de sodio produce más sitios activos, que se trasnforman en micro y mesoporos durante la activación con vapor. El orden de mesoporosidad (V_{Mes}\!/V_T) de los materiales adsorbentes es: S-HAC >HAC > S-CAC > CAC. Es interesante observar que la modificación de los carbones con sulfuro de sodio conduce a una disminución en el tamaño promedio de microporos L_{0,N2}, que es seguido por el desarrollo de mesoporos. Además, este proceso aumenta la volatilización de los compuestos orgánicos presentes en la superficie del carbón, lo cual está de acuerdo con un menor contenido de oxígeno y de compuestos volátiles, una disminución en los grupos funcionales de la superficie como el análisis elemental y próximo, la valoración de Boehm y los resultados de ATR-FTIR indicaron anteriormente (Tabla 3.4, 3.7 y Fig. 3.4). La distribución de tamaño poros confirmó que el S-HAC y el S-CAC exhiben un máximo más intenso a un ancho de poro de 0,57 nm que el HAC y el CAC (Fig. 3.5b). Otros centros máximos se encuentran a 0,79, 1,01, 1,54 nm para el CAC; 0,85, 1,68, 3,38 nm para el HAC; 1,01, 1,54, 3,70 nm para el S-HAC y 1,01, 1,54, 3,38 mm para el S-CAC, respectivamente.



Fig. 3.5 (a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C y (b) QSDFT distribución de tamaño de poros.

Mugatro	S_{BET}	VT	V_{DR}	V _{Mes}	V. /V-	L ₀
Muesua	m^2/g	cm ³ /g	g cm^3/g cm^3/g	nm		
HAC	438	0,250	0,168	0,082	0,33	0,84
S-HAC	494	0,326	0,189	0,137	0,42	0,77
CAC	428	0,204	0,165	0,039	0,19	0,81
S-CAC	537	0,294	0,205	0,089	0,30	0,74
						1

Tabla 3.9 Parámetros texturales para HAC, S-HAC, CAC y S-CAC

3.4 Pruebas de adsorción en sistemas multimetálicos: soluciones modeladas y WL

Las pruebas de adsorción en sistemas multimetálicos se realizaron utilizando soluciones modeladas y el WL. La determinación del mecanismo de adsorción se basó en las características de las isotermas de adsorción, el orden de selectividad de adsorción y las particularidades termodinámicas del proceso.

3.4.1 Resultados del pretratamiento para la muestra del WL

Las características de las muestras del WL pre-tratadas en dos etapas ((1) oxidación del hierro(II) a hierro(III) usando oxígeno de una corriente de aire y (2) precipitación del hierro(III), el cromo(III) y los iones de aluminio(III) en forma hidróxidos se muestran en las Tablas 3.10 y 3.11. La cantidad de hierro(II) oxidado a hierro(III) con aire fue de 930, 19 mg/L, significando el 90,31 % del hierro total en la solución.

Las tablas 3.10 y 3.11 muestran el efecto positivo del proceso de neutralización en dos etapas. Las concentraciones de níquel(II) y cobalto(II) en la solución son más altas en comparación con el proceso de neutralización en un solo paso, disminuyendo el proceso de coprecipitación y la concentración de especies de hierro, aluminio(III) y cromo(III). El proceso de neutralización en dos etapas mejora la separación de las especies metálicas no deseadas, favoreciendo las reacciones de precipitación. A medida que aumenta la concentración de agente neutralizante, la concentración de iones de níquel(II) y cobalto(II) es mayor, por la disminución del proceso de dilución. Utilizando un proceso de neutralización en dos pasos con una solución de hidróxido de sodio de 2 mol/L hasta alcanzar un pH final de 4,83, se consiguen bajas pérdidas de níquel(II) y cobalto(II), bajas concentraciones de las especies de hierro y aluminio(III) en la solución y la eliminación casi total del cromo(III). Esta condición se seleccionó para realizar el proceso de neutralización de la muestra WL.

Tabla 3.10 Concentració	n de	los	iones	metálicos	en	la	solución	después	del	proceso	de
neutralización en un solo	paso										

		Concentración de iones metálicos (mg/L)									
NaOH	Final	Ni(II)	Co(II)	Fe*	Al(III)	Mg(II)	Mn(II)	Cr(III)	Na(I)		
(mol/L)	pН										
1,0	4,87	19,09	3,29	198,70	992	729,14	1498	15,98	2476		
1,0	5,90	14,68	3,04	136,94	881	708,54	1402	11,09	2601		
1,5	5,10	25,91	4,05	299,92	1195	892,32	1695	54,09	2488		
1,5	5,93	17,09	3,96	206,73	1083	865,14	1602	21,09	2597		
2,0	4,92	28,09	4,12	396,61	1309	1002	1864	79,04	2492		
2,0	5,78	19,34	4,01	288,40	1164	996,35	1834	32,45	2603		
2,5	5,01	29,03	4,22	425,80	1398	1007	1879	85,06	2503		
2,5	5,82	22,71	4,11	321,79	1295	1001	1862	41,83	2599		

Fe *: hierro total, Fe (II) y Fe (III)

		Concentración de los iones metálicos (mg/L)								
NaOH	Final	Ni(II)	Co(II)	Fe*	Al(III)	Mg(II)	Mn(II)	Cr(III)	Na(I)	
(mol/L)	pН									
1,0	4,90	26,04	3,82	10,09	89,08	889,03	1598	<0,05	2502	
1,0	5,88	17,49	3,21	0,032	14,09	865,83	1588	<0,05	2598	
1,5	4,89	33,91	4,92	17,97	113,98	1089	1781	<0,05	2492	
1,5	5,79	23,09	4,13	0,069	22,07	997,05	1759	<0,05	2602	
2,0	4,83	39,30	5,10	21,60	119,00	1103	2019	<0,05	2483	
2,0	5,81	26,40	4,71	0,035	33,10	1005	1886	<0,05	2594	
2,5	4,91	39,61	5,13	25,10	128,55	1106	2026	<0,05	2497	
2,5	5,99	29,02	4,91	0,099	48,09	1009	1894	<0,05	2591	

Tabla 3.11 Concentración de los iones metálicos en la solución después del proceso de neutralización en dos pasos

Fe*: hierro total: Fe(II) más Fe(III).

3.4.2 Relación sólido/líquido, etapas de adsorción y resultados del efecto de la temperatura utilizando WL

3.4.2.1 Relación sólido/líquido, resultados de las etapas de adsorción

La evaluación de la relación sólido/líquido en la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción se realizó variando la relación sólido/líquido entre 1 y 3,5 g/L. La Fig. 3.6 muestra la variación de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción con el incremento de la relación sólido/líquido para el níquel(II), el cobalto(II), el manganeso(II) y el aluminio(III). Los iones de magnesio(II) y sodio(I) se desorben durante la primera etapa del proceso de adsorción, sus concentraciones de equilibrio aumentaron (Tabla 9, Anexos) y solo al utilizar el S-CAC y el S-HAC a 1 g/L el magnesio(II) se adsorbe, con capacidades de adsorción y porcentajes de remoción menores de 4 mg/g y 0,30 %, respectivamente.

La capacidad de adsorción de níquel(II) (Fig. 3.6a) aumenta ligeramente entre 1 y 2,5 g/L, excepto con el S-HAC, donde la capacidad de adsorción se mantiene prácticamente constante entre 1,5 y 2,5 g/L. Por encima de 2,5 g/L, la capacidad de adsorción aumenta considerablemente y se mantiene una tendencia ascendente con valores máximos de q_e entre 2 y 3,5 mg/g, siguiendo el orden S-HAC>HAC≈S-CAC>CAC, de manera similar al orden de desarrollo de la mesoporosidad (V_{Mes}/V_T) de los carbones activados. Los porcentajes de remoción (Fig. 3.6b) aumentan continuamente con el incremento de la relación sólido/líquido, pero son inferiores al 32%.

Las capacidades de adsorción alcanzadas se mantienen prácticamente constantes durante todo el rango de variación de la relación sólido/líquido para el cobalto(II) (Fig. 3.6a), notando un ligero aumento para el S-HAC sobre 2,5 g/L. Sin embargo, los valores de q_e son menores de 0,30 mg/g. Los porcentajes de remoción (Fig. 3.6b) tienen una tendencia ascendente, con un aumento brusco de mismo por encima 2,5 g/L, pero con valores máximos menores al 21 %. El orden de los porcentajes de remoción es el mismo que el orden de desarrollo de la mesoporosidad de los carbones activados: S-HAC>HAC>S-CAC>CAC.

Para los iones de aluminio(III), la capacidad de adsorción desciende continuamente con el incremento de la relación sólido/líquido desde valores máximos entre 48 - 66 mg/g hasta valores mínimos alrededor de 33 mg/g para todos los carbones activados (Fig. 3.6c). El orden de la capacidad de adsorción es CAC>S-CAC>HAC>S-HAC, el inverso del orden de desarrollo de la mesoporosidad de los materiales adsorbentes. La diferencia en la capacidad de adsorción para los carbones activados se evidencia cuando la relación sólido/líquido se varía entre 1 y 2 g/L, por encima de 2 g/L todos los carbones activados lograron capacidades de adsorción similares. La tendencia de los porcentajes de remoción (Fig. 3.6d) es ascendente, alcanzando una meseta a relaciones sólido/líquido entre 2,5 y 3,5 g/L con remociones entre 95 y 99,55 % para el HAC, el CAC y el S-CAC. El S-HAC logró en este rango porcentajes de remoción entre 92 y 98 %.

Para los iones de manganeso(II), la capacidad de adsorción aumenta para todos los carbones activados (Fig. 3.6c) a relaciones sólido/líquido entre 1 y 1,5 g/L. Entre 1,5 y 2 g/L, la capacidad de adsorción permanece casi constante para el HAC, desciende para el S-HAC y aumenta para el S-CAC y el CAC. Entre 2 - 2,5 g/L hay un aumento considerable en la q_e para todos los materiales adsorbentes. Por encima de 2,5 g/L se observa un ligero descenso, excepto para el HAC donde la q_e se mantiene prácticamente constante y el S-CAC donde la q_e aumenta nuevamente. Los valores máximos alcanzados son 82,40, 72,80, 56,47, 48,40 mg/g para el S-HAC, el HAC, el S-CAC y el CAC, respectivamente. En general, el orden de la capacidad de adsorción sigue el orden de desarrollo de mesoporosidad (V_{Mes}/V_T): S-HAC>HAC>S-CAC>CAC. Los porcentajes de remoción para
el manganeso(II) (Fig. 3.6d) aumentan con el incremento de la relación sólido/líquido, alcanzando valores no mayores al 14 %.

Basado en estos resultados, un proceso de adsorción en múltiples etapas es propuesto. En una primera etapa gran parte de los iones de manganeso(II) y aluminio(III) puede ser removidos de la solución, con pérdidas mínimas de los iones de níquel(II) y cobalto(II). Por ello una relación sólido/líquido de 2,5 g/L se emplea para remover la mayor cantidad posible de los iones de manganeso(II) y aluminio(III), luego se remueven los iones de níquel(II) y cobalto(II) empleando la misma relación sólido/líquido en posteriores etapas de adsorción. A relaciones sólido/líquido de 3 g/L el pH final de la solución es mayor que 7, lo que puede ocasionar la precipitación del níquel(II) y el cobalto(II) en la solución.

La solución de WL se llevó a una segunda y una tercera etapa de adsorción a temperaturas entre 25 y 45 °C, para evaluar el efecto de la temperatura (Tablas 3.12-3.14) y los parámetros termodinámicos (Tabla 3.18). Antes de cada etapa de adsorción, el pH inicial se ajustó a 5 ± 0.2 , para evitar la precipitación de las especies metálicas de interés. A cualquier temperatura estudiada, el magnesio(II) se adsorbe en bajas cantidades y el sodio(I) continúa liberándose hacia la solución (Tabla 9, Anexos).



Fig. 3.6 Porcentajes de remoción y capacidades de adsorción para la primera etapa del proceso de adsorción utilizando WL: (a), (b) Ni(II) y Co(II), (c), (d) Al(III) y Mn(II) (C_0 = Ni(II): 39.30 mg/L, Co(II): 5.10 mg/L, Al(III): 119 mg/L, Mg(II): 1003 mg/L, Mn(II): 2019 mg/L, Na(I): 483.2 mg/L, V= 50 ml, T= 45 °C, pH inicial= 4.8, pH final 5.4-7.8, velocidad de agitación 50 rpm, t= 24 h, clase de tamaño de partícula >0.063 mm).



Fig. 3.6 Porcentajes de remoción y capacidades de adsorción para la primera etapa del proceso de adsorción utilizando WL: (a), (b) Ni(II) y Co(II), (c), (d) Al(III) y Mn(II) (C_0 = Ni(II): 39.30 mg/L, Co(II): 5.10 mg/L, Al(III): 119 mg/L, Mg(II): 1003 mg/L, Mn(II): 2019 mg/L, Na(I): 483.2 mg/L, V= 50 ml, T= 45 °C, pH inicial= 4.8, pH final 5.4-7.8, velocidad de agitación 50 rpm, t= 24 h, clase de tamaño de partícula >0.063 mm).

Las tablas 3.12-3.14 muestran el efecto favorable del incremento de temperatura de 25 °C a 45 °C en las capacidades de adsorción y los porcentajes de remoción para todos los carbones activados e iones metálicos. A 45 °C en la segunda etapa de adsorción, los valores de porcentaje de remoción están entre 89 y 96 % para el aluminio(III), 23 – 48 % para el níquel(II), 21 – 34 % para el cobalto(II), 8 – 14 % para el manganeso(II) y 2 – 7 % para el magnesio(II), para los diferentes carbones activados respectivamente. Para los iones de aluminio(III) en la tercera etapa del proceso de adsorción a 25 °C, los porcentajes de remoción están entre 50 y 73 %. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta entre 35 y 45 °C, la concentración de aluminio(III) en equilibrio es inferior a 0,05 mg/L, alanzándose una remoción para el resto de los iones metálicos en la tercera etapa de adsorción son: 72 - 95 % para el níquel(II), 76 - 90 % para el cobalto(II), 10 - 15 % para el manganeso(II) y 4 - 9 % para el magnesio(II), para los diferentes carbones activados respectivamente. Los porcentajes máximos de remoción se alcanzaron en la tercera etapa de adsorción.

A 45 °C los porcentajes de remoción totales (considerando la concentración de equilibrio de la especie metálica en la tercera etapa de adsorción y su concentración inicial en la segunda etapa) para el níquel(II) y el cobalto(II) siguen el orden: S-HAC >HAC >S-CAC >CAC, con valores de 95,56 %, 90,89 %, 88,88 % y 77,63 % para el níquel(II) y 93,03 %, 86,43 %, 83,05 % y 80,78 % para el cobalto(II) respectivamente. Los valores de recuperación de las especies metálicas son considerablemente superiores que las

remociones obtenidas por Manals et al. (2016) utilizando carbones activados de cáscara de coco: 43,86 % para el níquel(II) y 14,28 % para el cobalto(II). También los valores de recuperación alcanzados son mayores o comparables con otras variantes estudiadas, como la precipitación del níquel(II) y cobalto(II) en forma de sulfuros, estudiada por Barrabia et al. (1997) y Sosa (2006). En el primer caso (Barrabia et al. 1997) se alcanzaron recuperaciones menores del 70 % y el 65 %, mientras que Sosa (2006) alcanzó recuperaciones del 81,12 % para el níquel(II) y 83,71 % para el cobalto(II), respectivamente.

Los porcentajes de remoción de los iones metálicos siguen el orden: aluminio(III) > níquel(II) > cobalto(II) > manganeso(II) > magnesio(II) . Los iones de manganeso(II), níquel(II) y cobalto(II) se remueven en mayor cuantía utilizando los carbones activados más mesoporosos (mayor relación V_{Mes}/V_T), siguiendo el orden: S-HAC >HAC >S-CAC >CAC. La remoción del aluminio(III) sigue el orden de microporosidad de los materiales adsorbentes: CAC >S-CAC >HAC >S-HAC y la remoción del magnesio(II) sigue el orden: S-HAC >S-CAC >HAC >S-CAC >HAC >S-CAC. No se encontró una correlación específica con el desarrollo de poros o las características químicas superficiales de los materiales adsorbente para el orden de remoción del magnesio(II).

Tabla 3.12 Resultados de la segunda y la tercera etapa de adsorción utilizando el WL a 25 °C

	Segunda etapa a 25 °C									
	Ni(II)		Co(II)		Al(III)		Mg(II)		Mn(II)	
Muestra	qe	R	qe	R	qe	R	qe	R	qe	R
	mg/g	(%)	mg/g	(%)	mg/g	(%)	mg/g	(%)	mg/g	(%)
HAC	2,98	19,89	0,25	12,71	1,16	49,12	6,77	1,41	12,80	1,74
CAC	1,34	8,89	0,15	7,33	0,77	63,14	3,65	0,78	8,40	1,11
S-HAC	3,96	26,53	0,34	17,61	1,26	34,61	10,78	2,32	19,65	2,71
S-CAC	1,96	13,07	0,22	11,28	0,82	50,63	7,90	1,72	27,37	1,45
				Tercera	etapa a l	25 °C				
HAC	6,89	59,16	0,85	49,08	0,44	55,04	21,61	4,56	26,14	3,63
CAC	6,63	49,52	0,62	33,89	1,10	72,35	6,98	1,50	18,29	2,44
S-HAC	7,64	71,58	0,81	50,53	0,59	50,10	29,10	6,43	10,97	3,88
S-CAC	7,27	56,89	0,69	39,95	0,54	68,40	25,90	5,74	19,37	2,61

R (%): Remoción (%)

				Segund	la etapa	a a 35 °C				
	Ni(II)		Co(II)		Al(III)		Mg(II)		Mn(II)	
Muestra	qe	R	qe	R	qe	R	qe	R	qe	R
	mg/g	(%)	mg/g	(%)	mg/g	(%)	mg/g	(%)	mg/g	(%)
HAC	4,33	28,90	0,41	20,56	1,56	66,13	15,97	3,32	52,40	7,13
CAC	2,37	15,72	0,29	14,75	1,06	86,96	8,05	1,72	44,40	5,85
S-HAC	6,05	40,56	0,55	28,30	1,93	53,07	24,78	5,34	57,25	7,89
S-CAC	3,52	23,41	0,39	19,71	1,37	84,35	18,70	4,07	50,17	6,64
				Tercer	a etapa	a 35 °C				
HAC	8,69	84,50	1,01	63,88		~100	24,41	5,25	64,14	9,42
CAC	7,46	60,34	1,02	60,36		~100	13,78	2,99	53,49	7,49
S-HAC	7,70	89,91	1,17	83,90		~100	34,70	7,91	70,17	10,52
S-CAC	8,60	76,59	0,96	61,21		~100	27,50	6,24	62,17	8,83

Tabla 3.13 Resultados de la segunda y la tercera etapa de adsorción utilizando el WL a 35 $^{\rm o}{\rm C}$

R (%): Remoción (%)

Tabla 3.14 Resultados de la segunda y la tercera etapa de adsorción utilizando el WL a 45 $^{\rm o}{\rm C}$

	Segunda etapa a 45 °C									
_	Ni(II)		Co(II)		Al(III)		Mg(II)		Mn(II)	
Muestra	qe	R	qe	R	qe	R	qe	R	qe	R
	mg/g	(%)	mg/g	(%)	mg/g	(%)	mg/g	(%)	mg/g	(%)
HAC	5,41	36,11	0,57	28,47	2,15	91,02	20,37	4,23	88,80	11,00
CAC	3,57	23,68	0,43	21,70	1,16	95,27	11,65	2,48	66,00	8,69
S-HAC	7,03	47,15	0,66	33,93	3,25	89,46	27,98	6,03	99,65	13,74
S-CAC	4,51	30,51	0,50	25,33	1,51	93,75	23,50	5,11	74,97	9,93
				Tercer	a etapa a	45 °C				
HAC	8,22	89,25	1,15	81,30		~100	29,61	6,43	78,54	12,03
CAC	8,14	72,95	1,18	76,12		~100	18,58	4,07	70,69	10,21
S-HAC	7,20	94,78	1,17	89,72		~100	37,10	8,52	91,37	14,62
S-CAC	8,85	86,39	1,12	77,24		~100	29,10	6,68	79,37	11,68

R (%): Remoción (%)

3.4.3 Estudio del mecanismo de adsorción

El orden de selectividad para la segunda y tercera etapa de adsorción: aluminio(III) >níquel(II) >cobalto(II) >maganeso(II) >magnesio(II) puede explicarse por varios

factores. La selectividad de la adsorción depende de la afinidad relativa del soluto hacia las fases líquida y sólida (Taha et al. 2016), que está influenciada por las características químicas y texturales de los materiales adsorbentes, las propiedades de los iones, la competencia por los mismos sitios de adsorción y la fuerza motriz del proceso (Taha et al. 2016, Liu y Liu 2008). Estas cuestiones se pueden explicar de la siguiente forma:

- 1. La fuerza motriz real del proceso de adsorción es la diferencia entre la cantidad adsorbida (q_e) y la cantidad teórica que podría adsorberse (q_{th}) para una concentración inicial dada. Esta fuerza motriz está determinada también por los sitios de adsorción disponibles y la accesibilidad del adsorbato hacia los mismos. Mientras avanza el proceso de adsorción, la fuerza motriz disminuye (Liu y Liu, 2008). Sin embargo, a pesar de la mayor concentración del magnesio(II) y el sodio(I) en la solución, que favorece la fuerza motriz del proceso de adsorción, estos iones se desorben en la primera etapa de adsorción. Solo el magnesio(II) se adsorbe en la segunda y tercera etapa. Los porcentajes de remoción y las capacidades de adsorción del magnesio(II) son muy bajos en comparación con los del manganeso(II), que también tiene una concentración inicial alta. Estos resultados indican que las elevadas cantidades de magnesio y sodio presentes en la materia mineral del carbón activado (Tabla 3.8) pueden forzar el proceso en la dirección opuesta. También para el S-CAC y el S-HAC el pretratamiento aumentó el contenido de sodio en la matriz de carbón, reforzando el proceso de desorción del ión.
- 2. El radio iónico en Å de los iones metálicos hidratados es: aluminio(III) (0.55) <níquel(II) (0.71) <cobalto(II) (0.74) <magnesio(II) (0.76) <magneso(II) (0.86) <sodio(I) (1.09) (Persson 2010). Debería esperarse que los iones metálicos se adsorbieran en mayor cantidad cuando el radio iónico disminuye, ya que pueden penetrar más fácilmente en los poros del carbón activado. Los iones de manganeso(II) y magnesio(II) tienen un mayor tamaño iónico y se adsorben en mayor cantidad en los carbones activados más mesoporosos (S-HAC y HAC). Sin embargo, el cobalto(II) y el magnesio(II) tienen un tamaño iónico comparable, lo que significa que otros factores como los valores de electronegatividad deben tenerse en cuenta.</p>
- 3. Los valores más altos de electronegatividad implican que el ión metálico tiende a exhibir una atracción más fuerte hacia una superficie negativa y eléctricamente cargada

(Jain et al. 2016; Zong et al. 2002; Mohan y Singh 2002). Los iones metálicos se comportan como ácidos de Lewis, debido a su configuración electrónica que contiendo orbitales vacíos son capaces de aceptar un par de electrones de una base de Lewis (Horike et al. 2008). Los grupos superficiales oxigenados (Tabla 3.4) y los electrones π del enlace C=C pueden actuar como bases de Lewis. El orden de electronegatividad de la escala de Pauling para los iones metálicos es: níquel (1,91) >cobalto (1,88) >aluminio (1,61) >manganeso (1,55) >magnesio (1,33) >sodio (0,9) (Pauling 1932). El níquel(II) y el cobalto(II) son atraídos más fuertemente por los grupos activos presentes en la superficie del carbón activado.

El orden de selectividad del proceso de adsorción no sigue una tendencia específica, ni las propiedades de los iones, ni las características de los materiales adsorbentes explican los comportamientos encontrados. Todos los factores deben tenerse en cuenta para abordar el mecanismo de adsorción de los iones de níquel(II) y cobalto(II) en un sistema multimetálico. El alto contenido de magnesio(II) y sodio(I) en la superficie de los carbones activados reduce su competencia por los sitios activos. También los iones de magnesio(II) y sodio(I) tienen mayor tamaño iónico y bajo potencial de electronegatividad, lo que reduce su capacidad de penetrar en poros más pequeños y formar un enlace con los grupos funcionales de la superficie de los materiales adsorbentes. Estos resultados revelan que incluso cuando los iones de níquel(II) y cobalto(II) tienen una concentración baja en el seno de la solución, si sus propiedades (radio iónico y electronegatividad) no son competitivas hacia el resto de los iones metálicos no pueden adsorberse en cantidades apreciables.

3.4.3.1 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción para los iones de níquel(II) y cobalto(II) se evaluaron en un sistema multimetálico entre 25 y 45 °C (Figs. 3.7 y 3.8). La concentración inicial de los iones de níquel(II) y cobalto(II) se varió entre 30 y 180 mg/g y la concentración del resto de los iones se mantuvo constante de acuerdo a sus valores en la tercera etapa de adsorción.

Las capacidades de adsorción son más elevadas para el níquel(II) y el incremento de la temperatura favorece el proceso de adsorción (Figs. 3.7 y 3.8), de acuerdo con los resultados anteriores. En el sistema multimetálico las capacidades de adsorción para los iones de níquel(II) y cobalto(II) son mayores para los carbones activados más mesoporosos,

siguiendo la tendencia: S-HAC> HAC> S-CAC> CAC. Los carbones activados con mejor desarrollo poroso pueden ofrecer más sitios de adsorción disponibles para la remoción de los iones de níquel(II) y cobalto(II). El comportamiento del proceso se describe mejor mediante la isoterma de Langmuir-Freundlich (Tablas 3.15-3.17) pues con este modelo se alcanza un mayor coeficiente de correlación (\mathbb{R}^2) en comparación con los modelos de Langmuir y de Freundlich, indicando que la adsorción de los iones puede efectuarse formándose monocapas o múltiples capas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente y que dicha superficie no es completamente homogénea. Las capacidades máximas de adsorción (q_{mLF}) aumentaron con el incremento de temperatura y se alcanzan mayores valores para los iones de níquel(II) con respecto al cobalto(II) para todos los materiales adsorbentes estudiados (Tablas 3.15-3.17).



Fig. 3.7 Isotermas de adsorción para Ni(II) en una solución de iones de múltiples metales: (a) HAC, (b) CAC, (c) S-HAC, (d) S-CAC (m= 125 mg, C_0 = para iones Ni(II): 30-180 mg/L, Co(II): 4.02 mg/L, Mg(II): 1126 mg/L, Mn(II): 1720 mg/L, Na(I): 561 mg/L , V= 50 mL, T= 45 °C, pH inicial = 5, pH final 6.21-6.8, velocidad de agitación 50 rpm, t= 24 h, clase de tamaño de partícula de >0.063 mm).



Fig. 3.8 Isotermas de adsorción para Co(II) en una solución de iones de múltiples metales: (a) HAC, (b) CAC, (c) S-HAC, (d) S-CAC (m= 125 mg, C_0 = para iones Co(II): 30-180 mg/L, Ni(II): 25.04 mg/L, Mg(II): 1126 mg/L, Mn(II): 1720 mg/L, Na(I): 561 mg/L , V= 50 mL, T= 45 °C, pH inicial= 5, pH final 6.21-6.8, velocidad de agitación 50 rpm, t= 24 h, clase de tamaño de partícula de >0.063 mm).

						25 °C						
			Ν	i(II)					C	co(II)		
Muestra	La	ngmuir	Freu	ndlich	Lang	gmuir-	La	ngmuir	Fre	undlich	Lang	gmuir-
		-			Freu	ndlich		-			Freu	ndlich
	R^2	0,919	R^2	0,920	R^2	0,932	R^2	0,951	R^2	0,957	R^2	0,972
HAC	q_m	13,80	K_F	4,15	q_{mLF}	17,83	q_m	12,11	K_F	5,39	q_{mLF}	11,10
	K_L	0,080	n	4,276	K_{LF}	0,004	K_L	0,145	п	6,220	K_{LF}	0,303
	R_L	0,294-			n_{LF}	0,362	R_L	0,187-			n_{LF}	0,343
		0,064						0,037				
	R^2	0,923	R^2	0,969	R^2	0,969	R^2	0,894	R^2	0,912	R^2	0,925
CAC	q_m	11,52	K_F	2,63	q_{mLF}	12,41	q_m	11,04	K_F	2,11	q_{mLF}	10,28
	K_L	0,053	n	3,566	K_{LF}	0,002	K_L	0,041	п	3,247	K_{LF}	0,008
	R_L	0,386-			n_{LF}	0,388	R_L	0,448-			n_{LF}	0,521
		0,095						0,119				
	R^2	0,929	R^2	0,963	R^2	0,975	R^2	0,897	R^2	0,915	R^2	0,918
S-HAC	q_m	13,99	K_F	7,28	q_{mLF}	23,25	q_m	13,22	K_F	5,85	q_{mLF}	18,72
	K_L	0,224	n	6,058	K_{LF}	0,012	K_L	0,140	п	5,133	K_{LF}	0,010
	R_L	0,129-			n_{LF}	0,293	R_L	0,192-			n_{LF}	0,338
		0,024						0,038				
	R^2	0,891	R^2	0,891	R^2	0,924	R^2	0,924	R^2	0,964	R^2	0,966
S-CAC	q_m	12,06	K_F	4,25	q_{mLF}	15,71	q_m	11,86	K_F	3,06	q_{mLF}	12,94
	K_L	0,106	n	4,830	K_{LF}	0,001	K_L	0,060	п	3,874	K_{LF}	0,003
	R_L	0,239-			n_{LF}	0,290	R_L	0,357-			n_{LF}	0,382
		0,050						0,084				

Tabla 3.15 Parámetros isotérmicos para iones de níquel(II) y cobalto(II) a 25 °C en un sistema de iones de múltiples metales

Tabla 3.16 Parámetros isotérmicos para iones de níquel(II) y cobalto(II) a 35 °C en un sistema de iones de múltiples metales

						35	35 °C						
			N	i(II)					С	o(II)			
Muestra	La	ngmuir	Freu	indlich	Lang	gmuir-	La	ingmuir	Freu	indlich	Lang	gmuir-	
		•			Freu	ndlich		•			Freu	ndlich	
	R^2	0,920	R^2	0,957	R^2	0,971	R^2	0,894	R^2	0,935	R^2	0,947	
HAC	q_m	17,00	K_F	8,48	q_{mLF}	19,64	q_m	15,39	K_F	8,07	q_{mLF}	12,10	
	K_L	0,333	n	6,676	K_{LF}	0,143	K_L	0,335	n	7,253	K_{LF}	0,137	
	R_L	0,091-			n_{LF}	0,400	R_L	0,090-			n_{LF}	0,362	
		0,016						0,016					
	R^2	0,925	R^2	0,882	R^2	0,936	R^2	0,920	R^2	0,990	R^2	0,990	
CAC	q_m	12,91	K_F	6,53	q_{mLF}	13,79	q_m	12,01	K_F	4,54	q_{mLF}	11,87	
	K_L	0,212	n	7,237	K_{LF}	0,220	K_L	0,112	n	5,203	K_{LF}	0,008	
	R_L	0,136-			n_{LF}	0,699	R_L	0,229-			n_{LF}	0,331	
		0,026						0,047					
	R^2	0,906	R^2	0,975	R^2	0,982	R^2	0,898	R^2	0,975	R^2	0,982	
S-HAC	q_m	19,43	K_F	8,92	q_{mLF}	26,56	q_m	17,31	K_F	7,80	q_{mLF}	20,14	
	K_L	0,329	n	5,581	K_{LF}	0,041	K_L	0,239	n	5,904	K_{LF}	0,028	
	R_L	0,091-			n_{LF}	0,340	R_L	0,122-			n_{LF}	0,330	
		0,017						0,023					
	R^2	0,892	R^2	0,980	R^2	0,976	R^2	0,886	R^2	0,908	R^2	0,919	
S-CAC	q_m	15,17	K_F	6,80	q_{mLF}	17,42	q_m	13,62	K_F	5,38	q_{mLF}	14,34	
	K_L	0,206	n	5,967	K_{LF}	0,003	K_L	0,144	n	5,294	K_{LF}	0,018	
	R_L	0,139-			n_{LF}	0,262	R_L	0,188-			n_{LF}	0,352	
		0,026						0,037					

Muestra	Ni(II)								C	Co(II)		
	La	ngmuir	Free	undlich	Lang	gmuir-	La	ngmuir	Free	undlich	Lang	gmuir-
					Freu	ndlich					Freu	ndlich
	R^2	0.947	R^2	0.938	R^2	0.978	R^2	0.976	R^2	0.846	R^2	0.976
HAC	q_m	18.60	K_F	9.46	q_{mLF}	21.31	q_m	17.34	K_F	9.85	q_{mLF}	17.27
	K_L	0.388	п	6.775	K_{LF}	0.300	K_L	0.386	n	8.307	K_{LF}	0.381
	R_L	0.079-			n_{LF}	0.551	R_L	0.079-			n_{LF}	1.044
		0.014						0.014				
	R^2	0.986	R^2	0.870	R^2	0.986	R^2	0.9823	R^2	0.890	R^2	0.983
CAC	q_m	15.31	K_F	7.93	q_{mLF}	15.19	q_m	13.77	K_F	7.98	q_{mLF}	13.89
	K_L	0.254	п	7.366	K_{LF}	0.250	K_L	0.302	n	8.909	K_{LF}	0.313
	R_L	0.116-			n_{LF}	1.066	R_L	0.099-			n_{LF}	0.930
		0.021						0.018				
	R^2	0.901	R^2	0.977	R^2	0.988	R^2	0.9240	R^2	0.957	R^2	0.981
S-HAC	q_m	20.65	K_F	11.45	q_{mLF}	30.70	q_m	18.62	K_F	10.80	q_{mLF}	22.93
	K_L	0.961	п	7.275	K_{LF}	0.145	K_L	0.699	n	8.152	K_{LF}	0.446
	R_L	0.033-			n_{LF}	0.310	R_L	0.045-			n_{LF}	0.401
		0.006						0.008				
	R^2	0.971	R^2	0.930	R^2	0.990	R^2	0.977	R^2	0.903	R^2	0.983
S-CAC	q_m	17.68	K_F	10.12	q_{mLF}	19.07	q_m	15.76	K_F	9.21	q_{mLF}	16.29
	K_L	0.470	п	8.247	K_{LF}	0.491	K_L	0.400	n	8.773	K_{LF}	0.438
	R_L	0,066-			n_{LF}	0,622	R_L	0,077-			n _{LF}	0,770
		0,012						0,014				

Tabla 3.17 Parámetros isotérmicos para iones de níqel(II) y cobalto(II) a 45 °C en un sistema de iones de múltiples metales

3.4.3.2 Resultados termodinámicos

La Tabla 3.18 muestra los parámetros termodinámicos aproximados (según la ecuación 1.13) para los iones de níquel(II) y cobalto(II) presentes en el WL, a temperaturas entre 25 °C (298 K) y 45 °C (318 K). La constante de equilibrio (Ka) se determinó utilizando las capacidades máximas de adsorción del modelo de Langmuir (q_m) para el níquel(II) y el cobalto(II) en un sistema multimetálico (Tablas 3.15-3.17). Como el valor del Δ H° es positivo y el Δ G° es negativo, la adsorción de los iones de níquel(II) y cobalto(II) es un proceso endotérmico y espontáneo. El proceso es más espontáneo cuando la temperatura aumenta de 25 a 45 °C, reflejado por los valores de Δ G°. La determinación del Δ H° (basado en Ka) da valores superiores a 20 kJ/mol, indicando un proceso de quimisorción mediante la formación de enlaces químicos entre las especies metálicas y los grupos químicos funcionales de los materiales adsorbentes. Los valores modulares del Δ H°, el Δ S° y el Δ G° son más elevados para la tercera etapa del proceso de adsorción, donde los porcentajes de remoción para ambos iones metálicos son mayores.

		ΔH°	ΔS^{o}		ΔG° kJ/mol	
	Muestra	kJ/mol	J/molK	298K	308K	318K
		Basado en H	Ka (Ec. 1.13) Seg	unda etapa de a	dsorción	
	HAC	24,97	136,37	-15,66	-17,05	-18,38
	CAC	40,24	180,52	-13,48	-15,51	-17,08
Ni(II)	S-HAC	31,22	159,85	-16,32	-18,23	-19,50
	S-CAC	31,26	154,19	-14,56	-16,51	-17,62
	HAC	26,69	136,63	-14,02	-15,40	-16,75
	CAC	40,30	178,66	-12,82	-14,97	-16,38
Co(II)	S-HAC	27,56	141,20	-14,40	-16,17	-17,21
	S-CAC	28,75	143,11	-13,76	-15,61	-16,60
		Basado en	Ka (Ec. 1.13) Ter	cera etapa de a	dsorción	
	HAC	70,85	310,31	-21,29	-25,46	-27,44
	CAC	30,30	172,78	-21,20	-22,87	-24,66
Ni(II)	S-HAC	91,45	382,93	-22,80	-26,01	-30,57
	S-CAC	44,59	223,19	-21,86	-24,26	-26,32
	HAC	47,51	222,29	-18,92	-20,53	-23,39
	CAC	66,21	281,43	-17,51	-20,79	-23,12
Co(II)	S-HAC	73,96	312,35	-18,78	-22,98	-24,98
	S-CAC	54,35	242,79	-17,98	-20,50	-22,83

Tabla 3.18 Parámetros termodinámicos utilizando WL

3.5 Resultados de los ensayos de desorción

Las pruebas de desorción de los carbones activados con las especies metálicas adsorbidas se realizaron utilizando soluciones de ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico, con concentraciones que oscilan entre 0,01 y 0,75 mol/L. A concentraciones superiores a 0,75 mol/L de los ácidos inorgánicos la efectividad de desorción no mejoró. Las condiciones de desorción se evaluaron para la tercera etapa de adsorción, donde se produce la mayor remoción de los iones metálicos.

La efectividad de desorción para los iones níquel(II) y cobalto(II) se muestra en la Fig. 3.9, para el resto de los iones metálicos se presentan en las Tablas 10-12 (Anexos). La efectividad de la desorción aumentó con el incremento de la concentración de la solución para ambos iones metálicos. Sin embargo, para los reactivos de ácido clorhídrico y ácido nítrico, con un incremento en la concentración de la solución por encima de 0,5 mol/L no se observa un aumento significativo en la eficiencia de desorción (Fig. 3.9a, b, c, d), logrando recuperaciones de ~97 % para el níquel(II) (Fig. 3.10a) y entre 96,57 – 98,56 % para el cobalto(II) (Fig. 3.9b) usando una solución de ácido clorhídrico y ~98% (Fig. 3.9c, d)

usando una solución de ácido nítrico para ambos iones. Para la soluciones de ácido sulfúrico la mayor efectividad de desorción se logró utilizando una solución de 0,75 mol/L para todos los carbones activados (Fig. 3.9e, f), con valores entre 97,29 – 98,89 % y 96,96 – 98,64 % para el níquel(II) y el cobalto(II) respectivamente.



Fig. 3.9 Efectividad de desorción para Ni(II) y Co(II) en la tercera etapa de adsorción: (a), (b) Ni(II) y Co(II) usando soluciones de HCl, (c), (d) Ni(II) y Co(II) usando soluciones de HNO₃, (e), (f) Ni(II) y Co(II) que utilizan soluciones de H₂SO₄ (V= 50 mL, T= 25 °C, velocidad de agitación 50 rpm, t= 24 h, tamaño de partícula clase >0,063 mm).

El reactivo de ácido sulfúrico es producido por la compañía Pedro Sotto Alba, siendo menos costoso para el proceso de desorción en comparación con los reactivos de ácido

clorhídrico y ácido nítrico que deben importarse. Usando una solución de ácido sulfúrico de 0,75 mol/L los valores de efectividad de desorción son muy similares a los obtenidos usando una solución de ácido clorhídrico o ácido nítrico de 0,5 mol/L. La solución de ácido sulfúrico de 0,75 mol/L se seleccionó como la mejor condición para realizar el proceso de desorción.

3.6 Evaluación económica

Los iones de níquel(II) y cobalto(II) recuperados mediante los procesos de adsorción – desorción pueden ser precipitados en forma de sulfuros mixtos de níquel más cobalto generando ingresos a la empresa Pedro Sotto Alba. Las cantidades de sulfuros mixtos de níquel más cobalto se calcularon en base a la relación estequiométrica entre los iones metálicos (contenido de níquel(II) y cobalto(II)) y los compuestos que se pueden obtener de ellos: sulfuro de níquel (NiS) y sulfuro de cobalto (CoS). Durante el procesamiento de WL pueden precipitarse 529 500 kg de sulfuros mixtos de níquel más cobalto con un precio de venta de 15,00 CUC/kg (Alibaba Group, empresa multinacional de conglomerados 2019), generando ingresos anuales de 7 942 500 CUC.

3.7 Efecto ambiental del tratamiento del WL

El desarrollo sostenible es la clave para asegurar la vida de las generaciones futuras y disminuir la contaminación ambiental. El tratamiento de WL puede reducir el impacto ambiental negativo, mediante la reducción de la concentración de los iones de níquel(II), cobalto(II), hierro total, cromo(III) y aluminio(III) vertidos diariamente en el medio acuático. Las especies de hierro se eliminan en un 97,90 %, mientras que los iones de cromo(III) y aluminio(III) cerca del 100 %. Las concentraciones iniciales de níquel(II) y cobalto(II) disminuye entre 85,90 - 99,29 % y 94,28 - 83,68 %, teniendo en cuenta el material adsorbente utilizado.

La conversión de la biomasa residual en carbones activados mediante el proceso de pirólisis ofrece entre otras ventajas la posibilidad de utilizar los coproductos (aceite pirolítico y gas) como combustibles alternativos. Desde la crisis energética mundial en la década de 1970, se han realizado esfuerzos considerables para encontrar combustibles alternativos (Xiu y Shahbazi 2012). La producción de combustibles a partir de biomasa de residuos agrícolas

permite la eliminación de residuos en el medio ambiente y su conversión en productos de valor agregado.

3.8 Conclusiones del capítulo 3

- Los carbones activados de la biomasa de cascarillas de café y cacao se pretrataron con una solución de sulfuro de sodio, modificando sus características químicas y texturales. El pretratamiento químico disminuye el contenido de grupos funcionales, oxígeno, humedad, cenizas y compuestos volátiles, y aumenta el contenido de carbono total y fijo, y el contenido de azufre y sodio. La caracterización textural evidencó áreas superficiales S_{BET} entre 438 y 537 m²/g y un mayor desarrollo de mesoporosidad, mayor volumen de microporos, mayor área superficial y mayor volumen total de poros de los carbones pretratados químicamente (S- HAC y S-CAC), en comparación con los no pretratados (HAC y CAC).
- El proceso de adsorción se llevó a cabo en tres etapas a 45 °C y relaciones sólido/líquido de 2,5 g/L. Los porcentajes de remoción totales para iones níquel(II) y cobalto(II) siguen el orden: S-HAC >HAC >S-CAC >CAC, con valores de 95,56 %, 90,89 %, 88,88 % y 77,63 % para el níquel(II) y 93,03 %, 86,43 %, 83,05 % y 80,78 % para el cobalto(II) respectivamente. El proceso de desorción con una solución de ácido sulfúrico de 0,75 mol/L evidenció valores de efectividad entre 97 98,9 % para iones níquel(II) y cobalto(II).
- El mecanismo de adsorción para los iones níquel(II) y cobalto(II) se evaluó mediante modelos de isotermas de adsorción y las características termodinámicas del proceso. La adsorción de las especies metálicas es de naturaleza química (quimisorción), endotérmica y espontánea puede ocurrir formándose mono- o múltiples capas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente. En un sistema multimetálico, la adsorción de los iones de níquel(II) y cobalto(II) se favorece para los carbones activados más mesoporosos, siguiendo la tendencia S-HAC> HAC> S-CAC> CAC. La remoción de iones metálicos sigue el orden: aluminio(III)> níquel(II)> cobalto(II)> manganeso(II)> magnesio(II). El comportamiento del proceso de adsorción se describe mejor mediante el modelo de Langmuir-Freundlich.

Conclusiones

A partir de la investigación sobre el mecanismo de adsorción de los iones níquel(II) y cobalto(II) presentes en el licor ácido residual utilizando carbones activados de cascarillas de café y cacao pretratados con soluciones de sulfuro de sodio, se presentan las conclusiones siguientes:

- El pretratamiento químico disminuye el contenido de grupos funcionales, oxígeno, humedad, cenizas y compuestos volátiles, y aumenta el contenido de carbono total y fijo, y el contenido de azufre y sodio. La caracterización textural evidenció áreas superficiales S_{BET} entre 438 y 537 m²/g y un mayor desarrollo de mesoporosidad, mayor volumen de microporos, mayor área superficial y mayor volumen total de poros de los carbones pretratados químicamente (S- HAC y S-CAC), en comparación con los no pretratados (HAC y CAC).
- El proceso de adsorción de los iones níquel(II) y cobalto(II) se llevó a cabo en tres etapas a 45 °C y relaciones sólido/líquido de 2,5 g/L alcanzando remociones totales entre 77,63 % y 95,56 % para el níquel(II), y entre 80,78 % y 93,03 % para el cobalto(II), respectivamente.
- 3. En un sistema multimetálico, la adsorción de los iones de níquel(II) y cobalto(II) se favorece para los carbones activados más mesoporosos, siguiendo la tendencia S-HAC> HAC> S-CAC> CAC. La adsorción es un proceso de quimisorción, endotérmica y espontánea. El comportamiento del proceso se describe mejor mediante el modelo de Langmuir-Freundlich indicando que la adsorción de los iones puede efectuarse formándose monocapas o múltiples capas del adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

Recomendaciones

- 1. Realizar estudios cinéticos para complementar la evaluación del mecanismo de adsorción para los iones níquel(II) y cobalto(II).
- 2. Realizar estudios del proceso de adsorción a escala de banco.
- 3. Evaluar el proceso en columnas de adsorción para obtener las capacidades totales y dinamicas de los adsorbentes en procesos continuos.

Bibliografía

- Abdelouahab-Reddam, Z., Wahby, A., El-Mail, R., Silvestre, A.J., Rodríguez, R.F., Sepúlveda, E.A., Activated Carbons Impregnated with Na₂S and H₂SO₄: Texture, Surface Chemistry and Application to Mercury Removal from Aqueous Solutions. Adsorption Science & Technology 32 (2014) 101-117.
- [2] Acevedo, S., Giraldo, L., Moreno, P.J., Caracterización de carbones activados modifiados con agentes quelantes para la adsorción de metales tóxicos en solución acuosa. Afinidad 74 (2017) 101-107.
- [3] Ademiluyi, F.T., Nze, J.C., Multiple adsorption of heavy metal ions in aqueous solution using activated carbon from nigerian bamboo. IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology 5 (2016) 164-169.
- [4] Ademiluyi, F.T., Nwanam, R., Effect of Process Parameters on the Single Adsorption of Zinc and Nickel Ions Using Activated Carbon from Waste Nigerian Bamboo. International Journal of Engineering and Applied Sciences 3 (2016) 2394– 3661.
- [5] Ahmad, F., Wan-Daud, W.M.A., Ahmad, M.A., Radzi, R., Using cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon to remove 4-nitrophenol from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. Chemical Engineering Journal 178 (2011) 461–467.
- [6] Ahmad, F., Wan-Daud, W.M.A., Ahmad, M.A., Radzi, R., Cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon by CO₂ activation in removing of Cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. Chemical Engineering Research and Design 90 (2012) 1480–1490.
- [7] Ahmad, F., Wan-Daud, W.M.A., Ahmad, M.A., Radzi, R., The effects of acid leaching on porosity and surface functional groups of cocoa (Theobroma cacao)shell based activated carbon. Chemical Engineering Research and Design 91 (2013) 1028–1038.
- [8] Ahmedna, M., Marshallb, W.E., Rao, R.M., Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. Bioresource Technology 71 (2000) 113–123.

- [9] Ahmadpour, A., Tahmasbi, M., Bastami, T.R., Besharati, J.A., Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 925–930.
- [10] Alibaba Group, Multinational Conglomerate Company (2019). From (April 23, 2019): www.alibaba.com
- [11] Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J.J., Gaspard, S., Adsorption Studies of Methylene Blue and Phenol onto Retriever Roots Activated Carbon Prepared by Chemical Activation. Journal of Hazardous Materials 165 (2009) 1029-1039.
- [12] Arami-Niya, A., Wan-Daud, W.M.A., Mjalli, F.S., Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. Chemical Engineering Research and Design 89 (2011) 657–664.
- [13] Arango, D.I., Evaluación del proceso de adsorción de 2,4 diclorofenol en micro tubos empacados con carbón activado. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, 2015.
- [14] Ariyadejwanich, P., Tanthapanichakoon, W., Nakagawa, K., Mukai, S. R., Tamon,
 H., Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste
 tires. Carbon 41 (2003) 157–164.
- [15] Atkins, P., Physical Chemistry. 6th edition W.H. Freeman and Company, New York (1997) 580 p.
- [16] Azmier, A.M., Khabibor, R.N., Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. Chemical Engineering Journal 170 (2011) 154–161.
- [17] Baquero, M.C., Giraldo, L., Moren, J.C., Suárez, G.F., Martínez, A.A., Tascón, J.M.D., Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. Journal of Analytical Applied Pyrolysis 70 (2003) 779-784.
- [18] Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J., Standard Potentials in Aqueous Solutions. Marcel Dekker, New York (1985) 834 p.
- [19] Barrabeit, 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.

- [20] Barrabeit, R.V., Gutiérrez, M., Obtención de compuestos de cromo y aluminio en forma de hidróxidos. Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1991.
- [21] Basso, M.C., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., Activated Carbons Developed from a Rapidly Renewable Biosource for Removal of Cadmium(II) and Nickel(II) Ions from Dilute Aqueous Solutions. Indian Engineering Chemical Research 41 (2002) 180-189.
- [22] Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M., An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. Chemical Engineering Journal 219 (2013) 499–511.
- [23] Bhatnagar, A., Sillanpää, M., Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. Chemical Engineering Journal 157 (2010), 277–296.
- [24] Blanco, A.I.O., Reyes, S.B., Spencer, D., Afectaciones causadas a la población por los residuales de la ECPSA - Moa Nickel S.A. Poder Popular. Moa, 2002.
- [25] Bohli, T., Ouederni, A., Improvement of oxygen-containing functional groups on olive stones activated carbon by ozone and nitric acid for heavy metals removal from aqueous phase. Environmental Science Pollution Research 23 (2016) 15852– 15861.
- [26] Bohli, T., Ouederni, A., Villaescusa, I., Simultaneous adsorption behavior of heavy metals onto microporous olive stones activated carbon: analysis of metal interactions. Journal Environmental Integration 2 (2017) 3-15.
- [27] Boonamnuayvitaya, V., Sae-ung, S., Tanthapanichakoon, W., Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. Separation and Purification Technology 42 (2005) 159–168.
- [28] Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Ait-Amar, H., Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. Journal of Environmental Management 90 (2009) 3031–3039.

- [29] Boudrahem, F., Soualah, A., Aissani-Benissad, F., Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride. Journal Chemical Engineering Data 56 (2011) 1946–1955.
- [30] Bouhamed, Z. E., Bouzid, J., Ouddane, B., Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones. Environmental Science Pollution Research. International Conference on Integrated Management of the Environment – ICIME, 2014.
- [31] Cardona-Gutiérrez A.F., Cabañas-Vargas D.D., Zepeda-Pedreguera A. Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán 17 (1013) 1-9.
- [32] Carrier, M., Neomagus, H. W., Görgens, J., Knoetze, J. H. Influence of Chemical Pretreatment on the Internal Structure and Reactivity of Pyrolysis Chars Produced from Sugar Cane Bagasse. Energy Fuels 26 (2012) 4497–4506.
- [33] Castro de Esparza M.L. Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. Urbanización Camacho, La Molina, Lima, Perú. 2006.
- [34] Caviedes, R. D. I., Muñoz, C. R. A., Perdomo, G. A., Rodríguez, A. D., Sandoval,
 R. I. J. Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes
 en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. Revista Ingeniería y Región, 13
 (2015) 73-90.
- [35] Chalkley, M.E., Deposición de colas en aguas profundas. Trabajo presentado por Sherrit International Corporation a la Conferencia de Sinergia. Moa, 2000.
- [36] 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.
- [37] Coates, J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd. (2006) 26 p.

- [38] Cornelissen, T., Yperman, J., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R., Flash copyrolysis of biomass with polylactic acid. Part I: influence on bio-oil yield and heating value, Fuel 87 (2008) 1031-1041.
- [39] Cruz, G., Pirilä, M., Huuhtanen, M., Carrión, L., Alvarenga, E., Keiski, R. L. Production of Activated Carbon from Cocoa (Theobroma cacao) Pod Husk. Civil & Environmental Engineering 2 (2012) 2-6.
- [40] Cubides, G.P., Ramírez, F.J., Adsorción de Cr VI sobre residuos de café. Journal of the Faculty of Sciences and Engineering (MUTIS) 4 (2014) 18-25.
- [41] Cueto, R.F., Tratamiento del licor residual de la ECPSA Moa Nickel, S.A. Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2005.
- [42] Dabrowski, A., Adsorption from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science 93 (2001) 135-224.
- [43] Dastgheib, S. A., Rockstraw, D. A., A model for the adsorption of single metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells. Carbon 40 (2002) 1843–1851.
- [44] Dávila, G.N., Cerino, C.F., Ovando, M.V., Pérez, B.A., León, G.M., Revalorización de los residuos de café en la eliminación de ácido carmínico. Ingenierías 20 (2017) 38–49.
- [45] Derringer, G., Suich, R., Simultaneous optimization of several response variables. Journal Quality Technolgy 12 (1980) 214-219.
- [46] Ding, D., Han, R., Xu Y., Zou W., Wang Y., Li Y., Zou L., Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. Bioresour. Technology 99 (2007) 2938-46.
- [47] Djilani, C., Zaghdoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F., Lallam, A., Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. Chemical Engineering Journal 189–190 (2012) 203–212.
- [48] Do-Carmo, R.S., Pedrosa, X.A., Simões, T.F., Frédéric, G.L., Alves, G.L., Removal of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) ions from aqueous solutions using phthalatefunctionalized sugarcane bagasse: Mono and multicomponent adsorption in batch mode. Industrial Crops and Products 79 (2016) 116–130.

- [49] Dotto, G. L., Meili, L., de-Souza, A.A., Hiromitsu, T.E., Assumpção, B.D., Foletto,
 E. L. Comparison between Brazilian agro-wastes and activated carbon as adsorbents to remove Ni(II) from aqueous solutions. Water Science & Technology 73 (2016) 2713-2721.
- [50] Duman, O., Ayranci, E., Attachment of benzo-crown ethers onto activated carbon cloth to enhance the removal of chromium, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by adsorption. Journal of Hazardous Materials 176 (2010) 231–238.
- [51] Dwivedi, A.D., Dubey, S.P., Sillanpää, M., Kwon, Y.-N., Lee, C., Distinct adsorption enhancement of bi-component metals (cobalt and nickel) by Fireweedderived carbon compared to activated carbon: Incorporation of surface group distributions for increased efficiency. Chemical Engineering Journal 281 (2015) 713–723.
- [52] Faithfull, N.T., Methods in agricultural chemical analysis: a practical handbook.United Kingdom, CABI Publishing (2002) 266 p.
- [53] Faria, P.C., Orfao, J.J., Pereira, M.F., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. Water Research 38 (2004) 2043–2052.
- [54] Foo, K.Y., Hameed, B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal 156 (2010) 2–10.
- [55] 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.
- [56] Freundlich, H.M.F., Over the adsorption in solution: Journal of Physical Chemistry 57 A (1906) 385-470.
- [57] Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal Environmental Management 92 (2011) 407–418.
- [58] 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.

- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] García, R.S., Labadié, J.M., Tratamiento de residuales de la ECPSA. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1989.
- [63] 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.
- [64] Ghasemi, M., Khosroshahy, M. Z., Abbasabadi, A. B., Ghasemi, N., Javadian, H., Fattahi, M., Microwave-assisted functionalization of Rosa Canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behaviour toward Ni(II) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Powder Technology 274 (2015) 362–371.
- [65] Gil S. J. C. "Tratamiento electroquimico para la remocion de metales pesados en residuos liquidos peligrosos generados en los laboratorios de docencia de la universidad del cauca." Universidad del Valle, facultad de ingeniería, Santiago de Cali. 2012.
- [66] Gonçalves, M., Guerreiro, M.C., Oliveira, L.C.A., Solar, C., Nazarro, M., Sapag K., Micro Mesoporous Activated Carbon from Coffee Husk as Biomass Waste for Environmental Applications. Waste Biomass Valor 4 (2013) 395–400.
- [67] Gonsalvesh, L., Marinov, S.P., Gryglewicz, G., Carleer, R., Yperman, J., Preparation characterization and application of polystyrene based activated carbons for Ni(II) removal from aqueous solution. Fuel Processing Technology 149 (2016) 75-85.

- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] Guerrero, H.J., Falcón, H.J., Martínez, P.R., 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 26 (2006) 83-93.
- [71] Guidelines for drinking-water quality, 4th Edition. In: Chemical Fact Sheets. World Health Organization, Geneva, 2011.
- [72] Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeule, T., Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. Indian Engineering Chemical Fundamentals 5 (1966) 212–223.
- [73] Harrington, E.C., The desirability function. Indian Quality Control 21 (1965) 494–498.
- [74] Hernández, R.M., Yperman, J., Carleer, R., Maggen, J., Daddi, D., Gryglewicz, G., Van-der-Bruggen, B., Falcón, H.J., Otero, C.A., Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. Journal Environmental Chemical Engineering 6 (2018b) 1161-1170.
- [75] Hernández, R. M., Yperman, J., Carleer, R., Maggen, J., Vanderheyden, S., Gryglewicz, G., Hernández, J. F., Otero, C. A., Evaluation of activation parameters of activated carbon from coffee and cocoa seed husk rests: carbon yields and Ni(II) adsorption capacity study. Desalination and Water Treatment 104 (2018a) 175-178.
- [76] Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemical 34 (1999) 451–465.
- [77] Hu, Z., Lei, L., Li, Y., Ni, Y., Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution. Separation and Purification Technology 31 (2003) 13-18.

- [78] Ie, I.-R., Chen, W.-C., Yuan, C.-S., Hung, C.-H., Lin, Y.-C., Tsai, H.-H., Jen, Y.-S., Enhancing the adsorption of vapor-phase mercury chloride with an innovative composite sulfur-impregnated activated carbon. Journal of Hazardous Materials 217 (2012) 43–50.
- [79] Ie, I.-R., Shen, H.Z., Yuan, C.-S., Hung, C.-H., Chen, W.-H., Jen, Y.-H., Single and Dual Adsorption of Vapor-Phase Hg₀ and/or HgCl₂ by Innovative Composite Activated Carbons Impregnated with both S₀ and Na₂S. Aerosol and Air Quality Research 14 (2014) 376–385.
- [80] Jain, M., Garg, V. K., Kadirvelu, K., Sillanpää, M., Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons. International Journal of Environmental Science Technology 13 (2016) 493–500.
- [81] Jeppu, G.P., Clement, T.P., A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. Journal Contamination Hydrology 129–130 (2012) 46–53.
- [82] Jiang, J., Zhang, Y., Zhou, J., Zhang, K., Chen, S., Effects of chemical modification of petroleum cokes on the properties of the resulting activated carbon. Fuel 87 (2008) 1844–1848.
- [83] Kader, M.A., Islam, M.R., Parveen, M., Haniu, H., Takai K., Pyrolysis decomposition of tamarind seed for alternative fuel. Bioresource Technology 149 (2013) 1–7.
- [84] Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. Separation and Purification Technology 24 (2001) 497–505.
- [85] Kalaivania, S. S., Vidhyadevia, T., Murugesana, A., Baskaralingama, P., Anuradhab, C. D., Ravikumarc, L., Sivanesan, S., Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of Ni(II) ion from an aqueous solution using activated carbon prepared from Theobroma cacao (cocoa) shell. Desalination and Water Treatment 56 (2014) 1-13.
- [86] Kan, T., Strezov, V., Evans, T.J., Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews 57 (2016) 1126–1140.

- [87] Karatza, D., Lancia, A., Musmarra, D., Pepe, F., Volpicelli, G., Kinetics of Adsorption of Mercuric Chloride Vapors on Sulfur Impregnated Activated Carbon. Combustible Science Technolgy 112 (1996) 163-174.
- [88] 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.
- [89] Khenniche, L., Aissani-Benissad, F., Adsorptive Removal of Phenol by Coffee Residue Activated Carbon and Commercial Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. Journal Chemical Engineering Data 55 (2010) 4677–4686.
- [90] Kumar, P.S., Ramalingam, S., Kirupha, S.D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Sivanesan S., Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. Chemical Engineering Journal 167 (2011) 122–131.
- [91] Kumar, U., Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. Science Research Essays 1 (2006) 033-037.
- [92] Kundu, S., Gupta, A.K., Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. Chemical Engineering Journal 122 (2006) 93–106.
- [93] Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Sven.Vetenskapsakad. Handingarl 24 (1898) 1–39.
- [94] Landazury, S., Proceso de tratamiento del licor WL con amoníaco. Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1973.
- [95] 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.
- [96] Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I: Solids. Journal of American Chemical Society 38 (1916) 2221-2295.

- [97] Lara, J., Tejada, C., Villabona, Á., Arrieta, A., Granados C.C., Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fio sobre residuos de cacao. Revista ION 29 (2016) 113-124.
- [98] Lazic, Z.R., Design of Experiments in Chemical Engineering. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2004) 567 p.
- [99] Leal, L., Martín, M., Utilización de la serpentina como neutralizante del licor WL. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1988.
- [100] Lim, A.P., Aris, A.Z., Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. Biochemical Engineering Journal 87 (2014) 50–61.
- [101] Lin, L., Zhai, S.-R., Xiao, Z.-Y., Song, Y., An, Q.-D., Song, X.-W. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. Bioresource Technology 136 (2013) 437–443.
- [102] Liu, Y., Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? Journal Chemical Engineering Data 54 (2009) 1981–1985.
- [103] Lyubchik, S. B., Benoit, R., Beguin, F., Influence of chemical modification of anthracite on the porosity of the resulting activated carbons. Carbon 40 (2002) 1287–1294.
- [104] Manals, C.E., Vendrell C.F., Penedo, M.M., Aplicación de carbón activado de cascarón de coco en adsorción de especies metálicas contenidas en el licor de desecho (WL) de la lixiviación ácida de mineral laterítico. Tecnología Química 36 (2016) 117-129.
- [105] Marsh, H., Rodriguez R.F., Activated Carbon. Publisher: Elsevier Science & Technology Books (2006) 542 p.
- [106] Menéndez, D.J.A., Martín, G.I., Types of carbon adsorbents and their production. Published in Activated carbon surfaces in environmental remediation (Interface science and technology series). Elsevier Science & Technology Books (2006) 1-48.
- [107] Montgomery, D.C., Design and Analysis of Experiments. 4th Edition. John Wiley and Sons, New York (1997) 869 p.
- [108] Mourabet, M., Rhilassi-El, A., El-Boujaady, H., Bennani-Ziatni, M., El-Hamri, R., Taitai, A., Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic

tricalcium phosphate using Box–Behnken design and desirability function. Applied Surface Science 258 (2012) 4402–4410.

- [109] Namanea, A., Mekarziab, A., Benrachedib, K., Belhaneche-Bensemraa, N., Hellala, A., Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. Journal of Hazardous Materials 119 (2005) 189–194.
- [110] Neimark, A.V., Lin, Y., Ravikovitch, P.I., Thommes, M., Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. Carbon 47 (2009) 1617-1628.
- [111] Nor, N.M., Chung, L.L., Teong, L.K., Mohamed, A.R., Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (2013) 658–666.
- [112] Nwabanne, J.T., Igbokwe, P.K. Comparative study of Lead (II) removal from aqueous solution using different adsorbents. International Journal of Engineering Research and Applications 2 (2012) 1830-8.
- [113] Oliveira, L.C., Pereira, E., Guimaraes, I.R., Vallone, A., Pereira, M., Mesquita, J.P., Sapag, K., Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. Journal of Hazardous Materials 165 (2009) 87–94.
- [114] Oliveira, W.E., Franca, A.S., Oliveira, L.S., Rocha, S.D., Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 1073–1081.
- [115] Onundi, Y.B., Mamun, A.A., Al-Khatib, M.F., Ahmed, Y.M., Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. International Journal Environmental Science Technology 7 (2010) 751-758.
- [116] Pap, S., Radonic, J., Trifunovic, S., Adamovic, D., Mihajlovic, I., Miloradov, M.V., Sekulic, M.T., Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous wastes. Journal of Environmental Management 184 (2016) 297-306.

- [117] Penedo, M.M., Manals, C.E., Vendrell, C.F., Salas, T.D., Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. Tecnología Química 35 (2015) 73-91.
- [118] Pérez, M.A., Meseguer, Z.V., Ortuno, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., Llorens, M., Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. Journal Hazardous Materials B139 (2007) 122–131.
- [119] Pérez, N.L., Rejuvenecer los cafetos y mutiplicar los cacoteros. Café y caco cubanos miran hacia el 2015 (2014). De: <u>http://www.bolpress.com</u> (5 Novembiembre 2018).
- [120] Periasamy, K., Namasivayam, C., Removal of nickel(II) from aqueous solution and nickel plating industry wastewater using an agricultural waste: peanut hulls. Waste Management 15 (1995) 63-68.
- [121] Plaza, R.M., Carbón Activado: Preparación de nuevos precursores y del proceso de activación con dióxido de carbono. Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Química, Universidad de Alicante, 2015.
- [122] Quemauc, M., Chow, A., Factibilidad de la neutralización del licor residual a altas temperaturas con serpentina tratada. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1976.
- [123] Quintana, M.G., Velásquez, J.J., Gómez, P.C., Echavarría, V.Y., Adsorción de Ni(II) en carbón activado de cascarilla de café. Revista Investigaciones Aplicadas 3 (2008) 1-6.
- [124] Rao K.S., Anad, S., Venkateswarlu, P., Modeling the kinetics of Cd(II) adsorption on Syzygiumcumini L leaf powder in a fixed bed mini column. Chemical Engineering Journal 17 (2011) 174–81.
- [125] Research group of Applied and Analytical Chemistry (TANK). Hasselt University, Belgium 2018.
- [126] Ribas, M.C., Adebayo, M.A., Prola, L.D.T., Lima, E.C., Cataluña, R., Feris, L.A., Puchana, R.M., Machado, F.M., Pavan, F.A., Calvete, T., Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal 248 (2014) 315-326.

- [127] Rodríguez, E.P., Giraldo, L., Moreno, J.C., Oxidación de la superficie de carbón activado mediante HNO₃ y H₂O₂: efecto sobre la remoción de níquel (II) en solución acuosa. Revista Colombiana de Química 40 (2011) 349-364.
- [128] 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., 2000.
- [129] Ronda, A., Martín-Lara, M.A., Calero, M., Blázquez, G., Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. Ecological Engineering 58 (2013) 278-85.
- [130] Roosta, M., Ghaedi, M., Daneshfar, A., Sahraei, R., Experimental design based response surface methodology optimization of ultrasonic assisted adsorption of safaranin O by tin sulphide nanoparticle loaded on activated carbon. Spectrochimica Acta, Part A 122 (2014) 223–231.
- [131] 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.
- [132] 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.
- [133] 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.
- [134] Skoog, D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R., Fundamentals of Analytical Chemistry. 9th Edition, College Publishers. United States of America (2014) 1712 p.
- [135] Sóbol, S., Gafarov, R., López, I., Aplicación industrial de la tecnología del lavado reductor de las colas del mineral lixiviado. Reporte de Investigación No. 564. Ministerio de Minería y Geología, Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1978.

- [136] Solís, F.J.A., Morales, T.M., Ayala, T.R.C., Durán, B.M.C., Obtención de carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color del jugo de caña. Tecnología, Ciencia, Educación 27 (2012) 36-48.
- [137] Solubility Data Series (53 Volumes), International Union of Pure and Applied Chemistry. Pergamon Press, Oxford, 1979–1992.
- [138] Somorjai, G.A., Li, Y., Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. John Wiley and Sons, New York (2010) 784 p.
- [139] Sosa, 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.
- [140] Sotero-Solís, V., Alva-Astudillo, M., Contenido de metales pesados en agua y sedimento en el bajo Nanay. Cienc amaz (Iquitos), 3 (2013) 24-32.
- [141] Stoeckil, F., Daguerre, E., Guillot, A., The development of micropore volumes and widths during physical activation of various precursors. Carbon 37 (1999) 2075-2077.
- [142] Stoeckli, F., Lopez, M.V., Moreno, C.C., Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions, by activated carbons, described by the Dubinin–Astakhov equation. Langmuir 17 (2001) 3301-3306.
- [143] Suri, E., Sosa, M., Recuperación de cromo y aluminio en forma de sales dobles.Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2001.
- [144] Sych, N.V., Pore Structure of Activated Carbons Prepared from Polyethylene Terephthalene Waste Preliminarily Impregnated with Sulfur Compounds. Russian Journal of Applied Chemistry 81 (2008) 1047-1051.
- [145] Taha, S., Ricordel, S., Cisse I., Kinetic study and modeling of heavy metals removal by adsorption onto peanut husks incinerated residues. Energy Procedia 6 (2011) 143–152.
- [146] Tan, G., Sun, W., Xu, Y., Wang, H., Xu, N., Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. Bioresource Technology 211 (2016) 727–735.

- [147] Tarazona, P., Bettolo, M.M., Evans, R., Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids: non-local versus local density functionals. Molecular Physics 60 (1987) 573-587.
- [148] Tejada, C.N., Almanza, D., Villabona, A., Colpas, F., Granados, C., Characterization of activated carbon synthesized at low temperature from cocoa shell (Theobroma cacao) for adsorbing amoxicillin. Ingeniería y Competitividad 19 (2017) 43-52.
- [149] Tejada, C., Villabona, A., Ruiz, V., Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión. Ingenium 6 (2013) 11-21.
- [150] Terrones, V.Y., Determinación de la Eficiencia del Carbón Activado Obtenido Experimentalmente a Partir de Residuos Agrícolas del Alto Mayo. Tesis para obtener el título de Ingeniero Ambiental. Universidad Nacional de San Martín – Tarapoto. Perú, 2014.
- [151] Theivarasu, C., Mylsamy, S., Sivakumar, N., Studies on the Removal of Reactive Orange 16 from Aqueous Solution Usign Cocoa Shell Carbon as an Adsorbent. Indian Journal of Environmental Protection 31 (2011) 588-594
- [152] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez R.F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure Applied Chemical 87 (2015) 1051-1069.
- [153] Vanreppelen, K., Schreurs, S., Kuppens, T., Thewys, T., Carleer, R., Yperman, J., Activated Carbon by Co-pyrolysis and Steam Activation from Particle Board and Melamine Formaldehyde Resin: Production, Adsorption Properties and Techno Economic Evaluation. Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems 1 (2013) 41-57.
- [154] Vanreppelen, K., Vanderheyden, S., Kuppens, T., Schreurs, S., Yperman, J., Carleer R., Activated carbon from pyrolysis of brewer's spent grain production and adsorption properties. Waste Management Resource 32 (2014) 634-645.
- [155] Vanýsek, P., Electrochemical Series. In Haynes, William M. Handbook of Chemistry and Physics: 93rd Edition. Chemical Rubber Company (2012) 80 p.

- [156] Vera, C.L., De Zan, M.M., Cámara, M.S., Goicoechea, H.C., Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. Talanta 124 (2014) 123–138.
- [157] Vera, L., Uguña, M.F., García, N., Flores, M., Vázquez, V., Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente. Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca, Ecuador. 2015.
- [158] Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., Nuttall, R.L., The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Journal Physics Chemical Reference Data 11 (1982) 181 p.
- [159] Worch, E., Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston (2012) 345 p.
- [160] Xiu, S., Shahbazi, A., Bio-oil production and upgrading research: A review.Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 4406–4414.
- [161] Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Zanariah-Ngah, C.W., Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 46 (2015) 218–235.
- [162] Yanagisawa, H., Matsumoto, Y., Machida, M., Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution. Applied Surface Science 256 (2010) 1619-1623.
- [163] Yuan, C.-S., Lin, H.-Y., Wu, C.-H., Liu, M.-H., Hung, C.H., Preparation of Sulfurized Powdered Activated Carbon from Waste Tires Using an Innovative Compositive Impregnation Process. Journal of the Air & Waste Management Association 54 (2004) 862–870.
- [164] Zelikman, A.M., Voldman, G.M., Beliaevskaya, L.V., Teoría de los procesos hidrometalúrgicos. Moscú (1975) 452 p.

			Con	centracio	ón de los	iones met	álicos (m	ng/L)	
Día	pН	Ni(II)	Co(II)	Fe(II)	Mn(II)	Mg(II)	Al(III)	Cr(III)	Na(I)
1	1,12	39,5	5,5	1150	2185	1324	2924	305	39,5
2	1,09	41,5	5,3	1100	2114	1202	3012	299	41,5
3	1,21	28,9	6,4	1030	2105	1118	2839	303	28,9
4	1,20	39,5	5,4	1065	2115	1129	2992	271	39,5
5	1,14	45,1	5,8	1110	2049	1226	3021	294	45,1
6	1,22	38,8	4,5	1100	1885	1028	2749	282	38,8
7	1,24	48,1	5,2	1180	2115	1301	2995	331	48,1
8	1,18	37,5	4,7	1010	2077	1009	2899	301	37,5
9	1,24	27,5	4,6	1270	2012	1318	3121	298	27,5
10	1,26	25,9	4,4	1175	1921	1154	2948	302	25,9
11	1,20	39,5	4,8	1185	1975	1204	2962	309	39,5
12	1,19	42,2	5,2	1235	2025	1208	2719	276	42,2
13	1,25	35,5	6,5	1400	1838	1116	3024	285	35,5
14	1,26	42,5	5,9	1265	1676	1309	3015	289	42,5
15	1,25	45,5	5,8	1085	1869	1303	3039	299	45,5
16	1,25	38,5	4,7	1080	1605	1226	2983	301	38,5
17	1,19	32,9	4,7	1125	1844	1118	2989	305	32,9
18	1,24	38,5	4,3	1200	1925	1109	2857	288	38,5
19	1,22	29,5	4,1	1180	1855	1167	3012	292	29,5
20	1,28	35,9	6,2	1160	1786	1208	3018	295	35,9
21	1,17	44,5	5,2	1105	1742	1206	2896	299	44,5
22	1,12	32,5	4,1	1085	1635	1321	2869	303	32,5
23	1,24	48,3	5,7	1160	1818	1322	2919	301	48,3
24	1,25	35,5	6,5	1085	2061	1281	3053	299	35,5
25	1,22	44,5	4,5	1025	2072	1116	2992	298	44,5
26	1,18	36,5	4,8	1145	2084	1209	2863	305	36,5
27	1,24	35,5	5,5	1050	2045	1107	3017	307	35,5
28	1,25	49,2	4,5	1450	2038	1088	3112	285	49,2
29	1,25	38,5	5,8	1015	2165	1056	2894	298	38,5
30	1,22	39,5	5,5	1270	2045	1121	2889	291	39,5

 Tabla 1 Características del WL durante la recolección de muestras

Anexos

Tabla 2 Análisis estadístico para las muestras de WL

			(Concentraci	ón de los ic	ones metáli	cos (mg/l	L)	
	pН	Ni(II)	Co(II)	Fe(II)	Mn(II)	Mg(II)	Cr(III)	Al(III)	Na(I)
Α	1,21	38,58	5,20	1149	1956,03	1186,80	297,03	2954,07	43,86
Sd	0,05	6,07	0,71	105,05	159,60	93,36	11,49	94,00	5,23
Min	1,09	25,90	4,10	1010	1605	1009	271	2719	34,6
Max	1,28	49,20	6,50	1450	2185	1324	331	3121	55,6
A+Sd	1,26	44,65	5,91	1254,05	2115,63	1280,16	308,52	3048,07	49,09
A–Sd	1,16	32,51	4,49	1043,95	1796,43	1093,44	285,54	2860,07	38,63

A: promedio, Sd: desviación estándar, Min: mínimo, Max: máximo



Fig. 1 Diagramas de Eh-pH del sistema (a) Al-O-H, (b) Cr-O-H, (c) Fe-O-H, (d) Mg-O-H, (e) Mn-O-H, 298,15 K, 10^5 Pa (Atlas de diagramas Eh-pH, 2005).

mportaneta								
Importancia de las	respuestas		Valore	es pronostic	ados de	respuesta	ıs del	
del sisten	Deseabilidad	sistema						
R1 (rendimiento)	(rendimiento) R2 (q_e)		R1	R2	А	В	С	
			(%)	(mg/g)	(°C)	(min)	(mL)	
5	1	0,855	53,28	50,55	850	30,0	10	
5	2	0,821	53,11	50,58	850	30,5	10	
5	3	0,813	50,02	51,18	850	42,0	10	
5	4	0,823	49,20	51,34	850	45,0	10	
5 5		0,832	49,20	51,34	850	45,0	10	

Tabla 3 Respuestas pronosticadas del sistema para el HAC a diferentes valores de importancia

Tabla 4 Respuestas pronosticadas del sistema para el CAC a diferentes valores de importancia

Importancia de las re	espuestas del		Valore	s pronosti	cados de	e respuest	as del		
sistema		Deseabilidad	bilidad sistema						
R1 (rendimiento)	(rendimiento) $R2(q_e)$		R1	R2	А	В	С		
			(%)	(mg/g)	(°C)	(min)	(mL)		
5	1	0,677	59,98	51,98	850	35,0	10		
5	2	0,603	58,72	53,40	850	39,0	10		
5	3	0,579	56,30	54,45	850	41,9	10		
5	4	0,575	54,40	55,28	850	44,2	10		
5 5		0,579	53,78	55,55	850	45,0	10		

Tabla	5	Porcentajes	de	remoción	de	los	iones	de	Ni(II)	y (Co(II)	utilizando	carbones
activad	os	de cascarilla	ls de	e café en la	l sol	lucić	ón bime	etáli	ica de N	Ni(I	I) más	Co(II)	

		R (%) 25°C		R (%) 35°C		R (%) 45°C		R (%) 55°C	
Muestra	Dosis (mg)	Ni(II)	Co(II)	Ni(II)	Co(II)	Ni(II)	Co(II)	Ni(II)	Co(II)
HAC	25,0	60,90	79,31	74,89	>98,93	77,37	>98,78	78,08	>98,78
	37,5	88,03	94,48	95,00	>98,93	97,35	>98,78	97,21	>98,78
	50,0	90,11	95,75	95,02	>98,93	97,13	>98,78	97,36	>98,78
S-HAC ₂₅	25,0	50,62	74,01	68,83	>98,93	75,32	>98,78	73,44	>98,78
	37,5	77,47	93,70	95,91	>98,93	97,19	>98,78	97,11	>98,78
	50,0	87,65	96,39	96,36	>98,93	97,35	>98,78	97,17	>98,78
S-HAC ₅₀	25,0	33,79	72,24	66,57	>98,93	72,91	>98,78	73,99	>98,78
	37,5	74,41	91,79	96,07	>98,93	97,15	>98,78	97,41	>98,78
	50,0	85,95	96,20	96,15	>98,93	97,19	>98,78	97,27	>98,78
S-HAC ₇₅	25,0	28,74	67,02	68,53	>98,93	72,72	>98,78	72,64	>98,78
	37,5	71,29	90,60	96,10	>98,93	97,20	>98,78	97,40	>98,78
	50,0	84,89	95,83	95,94	>98,93	97,36	>98,78	97,42	>98,78
S-HAC ₁₀₀	25,0	22,99	63,08	67,60	>98,93	70,06	>98,78	73,44	>98,78
	37,5	69,97	90,48	95,64	>98,93	97,18	>98,78	97,35	>98,78
	50,0	80,47	95,47	95,92	>98,93	96,91	>98,78	97,46	>98,78
		R (%)	R (%) 25°C R (%) 35°C		35°C	R (%)	45°C	R (%) 55°C	
---------------------	------------	--------	-----------------------	--------	--------	--------	--------	------------	--------
Muestra	Dosis (mg)	Ni(II)	Co(II)	Ni(II)	Co(II)	Ni(II)	Co(II)	Ni(II)	Co(II)
	25,0	65,25	90,36	72,86	>98,93	71,23	>98,78	71,44	>98,78
CAC	37,5	88,45	97,11	94,98	>98,93	97,19	>98,78	96,99	>98,78
	50,0	92,23	97,90	94,80	>98,93	97,20	>98,78	97,29	>98,78
	25,0	27,70	63,77	60,30	>98,93	69,91	>98,78	72,99	>98,78
S-CAC ₂₅	37,5	69,18	82,05	92,54	>98,93	97,35	>98,78	97,06	>98,78
	50,0	75,05	83,05	92,63	>98,93	97,13	>98,78	97,02	>98,78
	25,0	16,61	57,33	59,13	>98,93	63,19	>98,78	77,12	>98,78
S-CAC ₅₀	37,5	64,78	81,57	92,94	>98,93	97,18	>98,78	97,12	>98,78
	50,0	69,93	76,73	93,56	>98,93	95,13	>98,78	97,09	>98,78
	25,0	10,79	54,99	57,57	>98,93	63,77	>98,78	75,43	>98,78
S-CAC ₇₅	37,5	47,87	70,96	91,49	>98,93	97,19	>98,78	97,03	>98,78
	50,0	60,70	76,54	92,61	>98,93	97,20	>98,78	97,15	>98,78
	25,0	9,82	51,15	55,23	>98,93	65,45	>98,78	77,22	>98,78
$S-CAC_{100}$	37,5	40,41	67,93	92,63	>98,93	97,15	>98,78	96,90	>98,78
	50,0	55,08	74,94	92,90	>98,93	97,19	>98,78	97,16	>98,78

Tabla 6 Porcentaje de remoción de los iones Ni(II) y Co(II) utilizando carbones activados de cascarillas de cacao en la solución bimetálica de Ni(II) más Co(II)

Tabla 7 Fracción total de materia mineral (basada en FRX) expresada como elementos y el Ca como CaCO3

	HAC	CAC	S-HAC	S-CAC
Fórmula	Elemento (%)	Elemento (%)	Elemento (%)	Elemento (%)
CaCO ₃	1,20	1,19	1,16	1,14
H_2O^a	5,80	5,00	3,20	3,40
C ^a	56,40	42,90	62,40	55,00
Na	0,10	0,18	1,99	2,60
Mg	1,64	5,28	1,75	4,89
Al	0,09	0,08	0,09	0,11
Si	0,88	1,09	0,66	0,95
Р	0,40	4,55	0,39	3,73
S	0,28	0,36	0,64	0,52
Cl	0,02	0,13	ND	0,02
Κ	11,0	15,4	5,09	7,30
Ca	7,09	3,86	7,33	3,28
Ti	trasas	0,01	trasas	0,01
Cr	0,01	trasas	0,01	trasas
Mn	0,01	0,04	0,01	0,04
Fe	0,15	0,40	0,16	0,36
Ni	trasas	0,02	ND	0,02
Cu	0,02	0,03	0,02	0,03
Zn	ND	0,01	ND	0,02
Br	trasas	ND	ND	ND
Rb	0,01	0,02	0,01	0,01
Sr	0,04	0,01	0,04	0,01
Ba	ND	ND	trasas	ND
Pb	ND	ND	ND	ND

 $H_2O^a y C^a$ del análisis TGA; ND: no detectado (<0,01%)

	HAC	CAC	S-HAC	S-CAC
Fórmula	Concentración	Concentration	Concentration	Concentration
	(%)	(%)	(%)	(%)
CaCO ₃	1,201	1,194	1,156	1,141
H_2O^a	5,80	5,00	3,20	3,40
\mathbf{C}^{a}	56,40	42,90	62,40	55,00
Na ₂ O	0,13	0,24	2,68	3,51
MgO	2,72	8,75	2,89	8,10
Al_2O_3	0,17	0,14	0,17	0,19
SiO ₂	1,89	2,33	1,42	2,04
P_2O_5	0,92	10,4	0,88	8,54
SO_3	0,69	0,90	1,59	1,31
Cl	0,02	0,13	ND	0,02
K_2O	13,2	18,6	6,13	8,80
CaCO ₃	17,7	9,63	18,3	8,18
TiO ₂	trasas	0,02	trasas	0,02
Cr_2O_3	0,01	trasas	0,01	trasas
MnO	0,02	0,06	0,02	0,05
Fe_2O_3	0,22	0,57	0,23	0,52
NiO	trasas	0,03	ND	0,03
CuO	0,03	0,04	0,03	0,04
ZnO	ND	0,02	0,01	0,02
Br	trasas	ND	ND	ND
Rb_2O	0,01	0,02	0,01	0,01
SrO	0,04	0,02	0,04	0,01
BaO	ND	ND	trasas	ND
PbO	ND	ND	ND	ND

 Tabla 8 Fracción total de materia mineral (basada en FRX) expresada como óxidos y el Ca

 como CaCO3

 $H_2O^a y C^a$ del análisis TGA; ND: no detectado (<0,01%)

Tabla 9 Concentración de equilibrio para iones Na(I) y Mg(II) después del proceso de adsorción usando el WL

Concentración de equilibrio de Na(I) (mg/L)								
Etapas de adsorción	Dosis de adsorbentes (g/L)	HAC	CAC	S-HAC	S-CAC			
	1,0	2499	2501	2523	2528			
	1,5	2506	2509	2541	2549			
Primera	2,0	2539	2526	2566	2582			
	2,5	2562	2551	2602	2612			
	3,0	2589	2563	2649	2671			
	3,5	2601	2589	2683	2692			
Segunda	3,0	2599	2590	2638	2647			
Tercera	3,0	2653	2621	2707	2723			
Concentración de equilibrio de Mg(II) (mg/L)								
	1,0	1105	1104	1100	1101			
	1,5	1112	1110	1111	1121			
Primera	2,0	1201	1154	1139	1134			
	2,5	1203	1173	1161	1149			
	3,0	1242	1189	1174	1156			
	3,5	1281	1192	1183	1179			

		Efectividad de la desorción (%)				
Muestra	Concentración	Ni(II)	Co(II)	Al(III)	Mg(II)	Mn(II)
HAC		64,53	73,63	51,99	88,14	53,39
CAC		65,86	79,18	47,73	80,38	56,22
S-HAC	0,01 mol/L	68,27	72,73	58,87	89,20	64,02
S-CAC		62,08	76,04	57,69	84,71	66,05
HAC		85,55	88,90	71,02	96,55	82,47
CAC		86,25	86,04	72,73	96,53	83,41
S-HAC	0,10 mol/L	84,78	88,70	74,18	96,68	89,49
S-CAC		87,02	89,05	70,51	93,19	86,70
HAC		88,24	90,09	86,73	96,97	89,03
CAC		90,15	92,73	86,36	97,00	90,11
S-HAC	0,25 mol/L	89,82	91,86	87,46	97,23	91,42
S-CAC		89,94	90,08	86,54	97,15	89,58
HAC		97,41	97,18	94,25	97,99	92,83
CAC		96,75	97,58	90,91	97,26	93,54
S-HAC	0,50 mol/L	97,85	98,56	95,01	98,08	94,26
S-CAC		97,31	96,77	94,23	98,10	92,66
HAC		97,93	97,15	94,91	98,00	93,15
CAC		97,01	97,61	93,18	97,60	93,98
S-HAC	0,75 mol/L	97,89	98,39	95,54	98,02	95,01
S-CAC		97,54	96,98	94,87	98,09	93,24

Tabla 10 Efectividad de la desorción para iones metálicos usando HCl como reactivo de desorción

Tabla 11 Efectividad de desorción para los iones metálicos usando HNO₃ como reactivo de desorción

		Efectividad de la desorción (%)				
Muestra	Concentración	Ni(II)	Co(II)	Al(III)	Mg(II)	Mn(II)
HAC		69,31	89,28	67,69	94,33	70,91
CAC		68,88	90,70	68,18	92,91	66,82
S-HAC	0,01 mol/L	69,89	92,18	70,79	92,97	74,20
S-CAC		67,72	90,79	67,28	91,92	77,06
HAC		90,16	95,66	77,36	96,31	86,45
CAC		91,76	93,45	75,00	98,60	88,94
S-HAC	0,10 mol/L	92,09	93,02	76,52	95,64	91,40
S-CAC		89,99	92,71	77,16	97,24	89,45
HAC		95,17	97,92	90,99	98,36	86,45
CAC		95,94	97,02	88,64	98,79	88,94
S-HAC	0,25 mol/L	97,02	98,09	90,65	97,12	91,40
S-CAC		96,28	98,25	90,74	98,73	89,45
HAC		97,78	98,77	95,82	98,49	95,61
CAC		98,57	98,28	97,73	98,75	96,31
S-HAC	0,50 mol/L	98,14	98,75	96,03	97,04	96,50
S-CAC		97,55	98,85	96,91	98,80	95,41
HAC		97,91	98,60	96,92	98,88	96,03
CAC		98,06	98,51	97,73	98,79	96,58
S-HAC	0,75 mol/L	98,24	98,85	98,36	98,46	96,84
S-CAC		98,01	98,92	98,15	98,79	96,25

		Efectividad de la desorción (%)					
Muestra	Concentración	Ni(II)	Co(II)	Al(III)	Mg(II)	Mn(II)	
HAC		58,71	67,53	47,55	80,50	51,79	
CAC		50,10	71,31	42,86	77,90	53,91	
S-HAC	0,01 mol/L	55,49	66,04	52,44	82,34	58,28	
S-CAC		50,49	71,48	53,15	80,61	61,92	
HAC		72,26	75,10	56,64	92,99	66,31	
CAC		72,17	78,03	57,14	90,55	64,97	
S-HAC	0,10 mol/L	74,97	74,93	59,34	91,67	63,57	
S-CAC		75,44	77,42	58,74	87,70	68,23	
HAC		86,94	86,49	72,96	98,36	82,12	
CAC		90,85	90,70	75,00	95,61	81,73	
S-HAC	0,25 mol/L	92,48	89,33	72,19	95,02	85,06	
S-CAC		89,92	88,52	72,03	93,81	83,44	
HAC		95,29	94,39	86,01	98,73	90,03	
CAC		92,86	94,33	85,71	98,33	92,40	
S-HAC	0,50 mol/L	93,13	95,33	90,23	98,05	91,40	
S-CAC		94,72	92,27	89,51	96,92	90,53	
HAC		97,29	98,04	95,34	98,69	94,62	
CAC		98,69	98,64	96,43	98,35	95,62	
S-HAC	0,75 mol/L	98,56	98,61	97,56	98,96	95,67	
S-CAC		97,95	96,96	96,50	98,09	94,28	

Tabla 12 Efectividad de la desorción para iones metálicos usando H_2SO_4 como reactivo de desorción