

# Título:

Adsorción de níquel (II) en carbones  
activados obtenidos a partir de  
residuales del procesamiento y  
consumo del café

Autor: Noriel Pérez Tarradella

Tutores: Dr.C Alexis Otero Calvis

Dr.C José Falcón Hernández

Ms.C Mónica Hernández Rodríguez

Moa, 2016





**INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA**

**Dr. "ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ"**

**FACULTAD METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA**

**DEPARTAMENTO DE METALURGIA- QUÍMICA**

## **Trabajo de Diploma**

# **ADSORCIÓN DE NÍQUEL (II) EN CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE RESIDUALES DEL PROCESAMIENTO Y CONSUMO DE CAFÉ**

**EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES**

**AUTOR:** Noriel Pérez Tarradella

**Firma:** \_\_\_\_\_

**TUTORES:** Ms.C Mónica Hernández Rodríguez

**Firma:** \_\_\_\_\_

Dr.C Alexis Otero Calvis

**Firma:** \_\_\_\_\_

Dr.C José Falcón Hernández

**Firma:** \_\_\_\_\_

Moa, 2016

## DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

---

Yo: **Noriel Pérez Tarradella** autor de este trabajo de Diploma y los tutores Ms.C Mónica Hernández Rodríguez, Dr.C Alexis Otero Calvis y Dr.C José Falcón Hernández declaramos la propiedad intelectual de este al servicio del Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa para que disponga de su uso cuando estime conveniente.

---

Diplomante: Noriel Pérez Tarradella

Tutores:

---

Ms.C Mónica Hernández Rodríguez

---

Dr.C Alexis Otero Calvis

---

Dr.C José Falcón Hernández

## *Dedicatoria*

*A mi tía Maribel Pérez Leiva por darme tanto sin esperar nada a cambio, este trabajo se lo dedico donde quiera que se encuentre, siempre estuvo cerca de mí y ahora la llevo conmigo...*

# AGRADECIMIENTOS

*Le agradezco a Dios por permitirme que en esta hermosa vida disfrute de tantos momentos bonitos, por haberme mantenido siempre en un buen camino y por dejarme conocer a tantas buenas personas a las que tengo mucho que agradecer.*

*A mi familia, por haberme dado tanto amor y cariño, por sacrificarse tanto para que yo pueda realizar mis sueños y por haberme apoyado siempre.*

*A mi tutora la Ms.C Mónica Hernández Rodríguez por haberme apoyado de forma desinteresada en la realización de este trabajo.*

*Al profesor Enrique Hidalgo por confiar tanto en mí, educarme y haberme animado para que siguiese siempre adelante.*

*A mis profes de la universidad que con sus métodos me incitaron al estudio y que no solo me enseñaron sino que además inculcaron grandes valores y me forjaron.*

*A mis amigos y compañeros de la Universidad que siempre estuvieron ahí cuando más lo necesite.*

## Resumen

En el presente trabajo se evaluó el comportamiento de dos carbones activados hechos a partir de residuos del procesamiento y consumo de café: el carbón activado de cascarilla de café (HAC) y el carbón activado de borra de café (SAC) en el proceso de adsorción de los iones de níquel (II) presentes en soluciones modeladas con características similares a las del licor residual de la tecnología ácida. Se aplicó como método experimental un diseño tradicional y todas las pruebas de adsorción se realizaron en operación discontinua (batch). La caracterización fisicoquímica evidenció que los carbones activados tienen un predominio de grupos básicos en su superficie, índice de yodo de 700,36 y 700,42 mg/g, pH en el punto de carga cero de 7,5 y 7,7 para el SAC y el HAC respectivamente. El contenido de humedad de ambos materiales adsorbentes se encuentra entre 12 – 14%, los compuestos volátiles del 6 – 8 %, las cenizas entre 9 – 13 % y el carbono fijo en el rango del 81 – 83 %. Al evaluar los principales parámetros que influyen en el proceso de adsorción se determinó que la mejor dosis de adsorbente es de 80 mg para el SAC y 100 mg para el HAC, mientras que a un valor de pH inicial de la solución cercano a 6 unidades ocurre la mejor remoción de la especie metálica. El proceso de adsorción del níquel (II) es favorable, tipo físico y de fuerte atracción entre el adsorbato y el adsorbente. Como resultado del estudio termodinámico y cinético se obtuvo que para ambos carbones activados el proceso de adsorción es espontáneo, se favorece con el incremento de la temperatura y la velocidad de reacción es rápida pues el equilibrio se alcanza alrededor de una hora de contacto.

**Palabras claves:** proceso de adsorción, carbón activado, níquel (II).

## **Abstract**

The behavior of two activated carbons made from residues of processing and consumption of coffee was evaluated in the present work: The activated carbon of coffee husk (HAC) and the activated carbon of spent coffee (SAC) in the process of adsorption of the nickel ions (II) present in modeled solutions with similar characteristics to liquor waste from acid technology. It was applied a traditional design as experimental method and all adsorption test were done in discontinuous operation (batch). The physicochemical characterization evidenced that activated carbons have a predominance of basic groups in their surface, iodine number of 700,36 and 700,42 mg/g, pH in the point zero charge of 7,5 and 7,7 for the SAC and the HAC respectively. The moisture content of both adsorbent materials are in the range of 12 – 14 %, volatile compounds 6 – 8 %, the ashes between 9 – 13 % and the fixed carbon 81 – 83 %. When the main parameters that have influence on adsorption process were evaluated, was found that the best adsorbent dose are 80 mg for SAC and 100 mg for HAC, while the pH value that had the best removal of the metallic specie is 6 units. The process of adsorption of nickel (II) is favorable, physical and strong-attraction between the adsorbate and the adsorbent. It was obtained as thermodynamic and kinetic results that for both activated carbons the adsorption process is spontaneous, it is favored with the increment of temperature and the velocity of reaction is fast because equilibrium is reached around one hour of contact time.

**Key words:** adsorption process, activated carbon, nickel (II).

# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL	5
1.1 Antecedentes bibliográficos	5
1.2 Características de los procesos de adsorción	11
1.2.1 Isotermas de adsorción	12
1.2.2 Modelos de Langmuir, Freundlich, Tempkn y Dubinin-Radushevich para sistemas de adsorción sólido – líquido.	13
1.3 Termodinámica de los procesos de adsorción	16
1.4 Cinética de los procesos de adsorción	17
Conclusiones del Capítulo 1	18
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	19
2.1 Materiales, reactivos, utensilios y equipos empleados	19
2.2 Parte experimental	21
2.3 Caracterización fisicoquímica de los carbones	21
2.3.1 Caracterización física	21
2.3.2 Caracterización química y fisicoquímica	23
2.4 Determinación del pH en el punto de carga cero	26
2.5 Evaluación del efecto de la dosis de adsorbente y pH inicial de la solución	26
2.5.1 Evaluación de la dosis de adsorbente	26
2.5.2 Evaluación del pH inicial de la solución	27
2.6 Pruebas de equilibrio de adsorción	27
2.7 Pruebas cinéticas y termodinámicas	29
2.8 Técnicas espectrofotométricas de análisis	29
Conclusiones del capítulo 2	30
CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	31
3.1 Resultados de la caracterización de los carbones	31
3.2 Determinación del contenido de grupos ácidos y básicos superficiales	32
3.3 Determinación del pH en el punto de carga cero	33
3.4 Efecto de la dosis de adsorbente	34
3.5 Evaluación del efecto del pH	36
3.6 Análisis de las isotermas de adsorción	37
3.7 Ajuste a los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich, Tempkin y Dubinin – Raduskevich	39
3.8 Resultados de las pruebas cinéticas y termodinámicas	42

3.8.1 Análisis cinético del proceso de adsorción	42
3.8.2 Análisis de la cinética del proceso por los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden	44
3.8.3 Análisis de la termodinámica del proceso	46
3.9 Valoración económica y ambiental	48
Conclusiones del capítulo 3	49
CONCLUSIONES	50
RECOMENDACIONES	51
Bibliografía	52

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo que hoy en día goza la humanidad, ha sido gracias al desarrollo paulatino que han alcanzado los procesos industriales, es inevitable que cada proceso industrial no produzca un residual sólido, líquido o gaseoso que contamine el medioambiente. Varios científicos han centrado sus investigaciones en el desarrollo de tecnologías que permitan el tratamiento eficaz y eficiente de los mismos y que permitan darles a estos un carácter comercial y convertirlos en un producto con valor agregado, con el objetivo de reducir el impacto negativo sobre el medio ambiente y de recuperar los elementos valiosos (Atehortúa et. al. 2006; Guerrero 2006; Daifullah et.al. 2007; Kandah & Meunier 2007; Contreras 2008).

Los procesos metalúrgicos constituyen uno de los procesos industriales más agresivos para el medioambiente y la sociedad, por los volúmenes de desechos generados anualmente para la producción de los distintos metales y los reactivos altamente perjudiciales, que se manejan en el proceso (Lara & González 1975).

En Cuba las principales industrias metalúrgicas se ubican en el noreste de la provincia de Holguín, dedicadas a la extracción de níquel y de cobalto de las menas lateríticas, para lo cual se cuenta con la tecnología ácida a presión en la empresa “Comandante Pedro Soto Alba”, Moa - Nickel S. A. y la tecnología carbonato amoniacal o proceso Caron en la empresa “Comandante Ernesto Che Guevara”.

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

Debido a su carga contaminante, por la presencia de iones metálicos pesados (principalmente especies de hierro, aluminio, manganeso, magnesio, níquel, cobalto, zinc y cobre) y bajo pH (alrededor de 1,2 unidades), muchas han sido las investigaciones dedicadas al tratamiento de este residual, para minimizar el impacto ambiental negativo en la región y la recuperación de las especies metálicas. Siendo los procesos de adsorción con carbón activado una variante con potencialidades para su implementación

debido a la gran área superficial, que brindar estos materiales adsorbentes y variados sitios activos para la remoción de especies metálicas.

El carbón activado es un adsorbente muy versátil ya que el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de las tecnologías actuales y futuras. Los carbones activados comerciales son preparados a partir de materiales precursores con un alto contenido en carbono, especialmente, materiales orgánicos como, madera, huesos, cáscaras de semillas de frutos, carbón mineral, breas, turba y coque. La elección del precursor es fundamentalmente en función de su disponibilidad, precio y pureza, pero el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final también se consideran.

La industria agrícola mundial cada año genera miles de toneladas de residuo orgánico que sin ningún valor agregado causan afectaciones al medio ambiente, a su vez estos residuos pueden utilizarse en la producción de carbón activado. Entre las materias orgánicas provenientes de la industria agrícola más estudiadas para este objetivo se encuentran: la cáscara de coco, la cascara de arroz, el bagazo de la caña, la cascara de maní y biomásas de la industria cafetalera.

En la zona oriental de Cuba, existe un gran desarrollo de la industria cafetalera, por lo que la obtención de carbones activados a partir de la biomasa residual de la cosecha y consumo del grano de café pudiera convertir a estos desechos en productos de valor y su evaluación en la adsorción de especies metálicas como el níquel (II), permitiría determinar su capacidad de adsorción para evaluar su posterior utilización en el tratamiento de licores residuales como el WL.

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

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

**Problema científico:**

No se han determinado las características fisicoquímicas del proceso de adsorción del níquel (II), presente en soluciones acuosas con características similares al WL, en carbones activados obtenidos a partir de residuales del procesamiento y consumo de café, con vista a la conversión de estos excedentes en productos de valor agregado para su empleo en el tratamiento de licores residuales de la industria del níquel.

**Objeto de estudio:**

Proceso de adsorción de las especies de níquel (II), en carbones activados obtenidos a partir de residuales del procesamiento y consumo de la industria cafetalera.

**Campo de acción:**

Características fisicoquímicas del proceso de adsorción.

**Objetivo general:**

Determinar las características fisicoquímicas del proceso de adsorción del níquel (II) presente en soluciones con características similares al licor ácido residual (WL), en carbones activados procedentes de residuales del procesamiento y consumo de café.

**Objetivos específicos:**

1. Caracterización fisicoquímica de los carbones activados obtenidos a partir de residuales del procesamiento y consumo de la industria cafetalera.
2. Evaluar el comportamiento del proceso de adsorción del níquel (II) en los carbones activados procedentes de residuales del procesamiento y consumo de café a diferentes dosis de adsorbente y pH inicial de la solución.
3. Determinar las características fisicoquímicas del proceso de adsorción del níquel (II) en los materiales adsorbentes, mediante la evaluación de las isotermas de adsorción, las particularidades cinéticas y termodinámicas del proceso.

**Hipótesis:**

Si se determinan las características fisicoquímicas del proceso de adsorción del níquel (II) presente en soluciones con características similares al licor ácido residual (WL), en carbones activados procedentes de residuales del procesamiento y consumo de la industria cafetalera, se podrá valorar la conversión de estos excedentes en productos de valor agregado para su empleo en el tratamiento de licores residuales de

la industria del níquel.

# CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL

En este capítulo se analizan las principales investigaciones realizadas por autores relacionados con el tratamiento de licores residuales industriales, soluciones modeladas y otros sistemas, mediante procesos de adsorción con carbón activado que anteceden este trabajo. Se describen los modelos de adsorción, se analizan los principales parámetros involucrados, las características termodinámicas y cinéticas de los procesos de adsorción. Se define así el estado del arte y la fundamentación teórica del tema.

## 1.1 Antecedentes bibliográficos

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

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

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

García & Labadié 1885, 1986, 1987 utilizaron coral para disminuir la concentración de ácido presente en el licor residual y lograron la precipitación conjunta de compuestos de aluminio

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

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

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

Otros estudios se centraron en la recuperación de las especies valiosas contenidas en el residual. Tal es el caso de Landazury 1973, 1995; que emplearon amoníaco como agente precipitante para la obtención de hidróxido de aluminio y sulfato de amonio, mientras que Barrabeit et. al. 1990, utilizaron amoníaco y caliza como reactivos neutralizantes y obtuvieron sulfato de calcio, hidróxido de aluminio y sulfato de amonio; luego Barrabeit &

Gutiérrez 1991, recuperaron compuestos de cromo y aluminio en forma de hidróxidos o sales dobles y especies de manganeso e hierro como sulfuros.

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

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

Barrabia et. al. 1997, estudiaron los procesos de precipitación de sulfuros empleando sulfuro de sodio como agente precipitante y lograron en una primera etapa la separación de los sulfuros de cobre y zinc para posteriormente precipitar los sulfuros de níquel y cobalto, sin embargo la recuperación de estas especies no alcanzaron el 70 %. Luego (García & Sosa 1998; Fiffe et. al. 1999), utilizaron como precipitantes el sulfuro de sodio, hidróxido de amonio e hidrogenosulfuro de amonio para lograr la precipitación selectiva de las especies metálicas, en este caso se recupera también el aluminio y el magnesio en forma de sales dobles y el manganeso como sulfuro. Luego Suri & Sosa 2001, plantearon que el tratamiento con hidróxido y sulfato de amonio posibilita la separación de las sales dobles de aluminio y amonio, de cromo y amonio en diferentes etapas de tratamiento. Más tarde (Miranda et. al. 2002; Mastrapa et. al. 2004), desarrollaron una serie de investigaciones dirigidas a comprobar las potencialidades del hidrogenosulfuro de sodio como agente precipitante de los sulfuros de cobre, zinc, níquel y cobalto, que permitieron establecer los rangos óptimos de pH y tiempos de precipitación de los diferentes compuestos.

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

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

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

Guerrero et. al. 2006, en un estudio preliminar planteó que la neutralización del licor residual con colas de la tecnología carbonato amoniacal y posterior tratamiento del líquido mediante el proceso de separación con membranas, posibilita la recuperación del agua para el proceso industrial y las especies de níquel y cobalto que pudieran retornar a la etapa de precipitación de sulfuros, sin embargo no se han realizado pruebas a escala industrial que aseveren lo planteado y se obtuvo en el rechazo otros elementos contaminantes, que sería conveniente evaluar si su concentración puede ser asimilada por la planta de precipitación de sulfuros sin dañar el producto final o si es necesario su previa separación.

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

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

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

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

Noa 2010, realizó un estudio preliminar de la adsorción de níquel (II) a partir de soluciones modeladas de sulfatos con carbón activado de conchas de coco. Las pruebas de equilibrio de adsorción fueron realizadas a temperatura ambiente, pH de 1,2 unidades e intensidad de agitación de 500 rpm, variando la masa de carbón activado (0,5 – 1 g) y la concentración inicial de las soluciones de sulfato de níquel (II), (5 – 45 g/L). La adsorción de níquel (II) bajo las diferentes condiciones de masa de adsorbente se ajustó mejor al modelo de Freundlich, lo que sugiere una adsorción por la formación de múltiples capas. Luego Magaña 2011, ensaya la adsorción de níquel (II) y cobalto (II) a partir de soluciones modeladas de estos elementos. Evaluó la influencia del pH, concentración de las especies metálicas y masa de adsorbente (0,5 y 1,5 g) en la capacidad y grado de adsorción del carbón activado mediante un diseño factorial  $2^3$  con tres puntos centrales, alcanzando los mejores resultados a niveles

superiores de masa de carbón, pH, concentración inicial de cobalto (II) e inferiores de concentración inicial de níquel (II). El porcentaje de adsorción fue de 99,9 y 99,95 % para las especies de níquel (II) y cobalto (II) respectivamente.

A nivel internacional varias han sido las investigaciones en las que se emplean carbones activados de precursores obtenidos de biomasa residual de la industria agrícola. Yahaya et. al. 2011 estudió el potencial de adsorción del carbón activado hecho a partir de la cáscara de arroz (RHAC), para extraer cobre (II), de una solución acuosa, mientras que la adsorción de las especies de cromo (VI) de soluciones acuosas a través de carbón activado de cáscara de café fue investigado por Ahalya & Kanamadi, 2008. Los principales parámetros estudiados fueron el efecto del pH, tiempo de contacto y concentración inicial de la especie metálica.

Las biomasas de tallo de la planta de uva, procedente de un productor de vino y la borra de café, proveniente de un fabricante de café soluble, ha sido investigado por Escudero et. al. 2008, para la remoción de cobre (II) y níquel (II) de soluciones acuosas en la presencia y en la ausencia del agente EDTA. Los efectos del pH y la proporción molar de metal – EDTA en el equilibrio de adsorción para ambos metales fueron evaluados en el estudio, se encontró que la presencia de EDTA reduce drásticamente la adsorción de la especie metálica. Los modelos de Freundlich y Langmuir se usaron para describir los datos de equilibrio de adsorción. El tallo de la uva presentó la mejor adsorción en la remoción de cobre (II) y níquel (II) en la presencia y en la ausencia de EDTA, al parecer la borra de café muestra estar menos sensible en la presencia del agente EDTA. En este trabajo se logró un rendimiento alto (> 97 %) de recuperación de las especies metálicas.

Oliveira et. al. 2008, estudiaron el empleo del carbón activado de cascarilla de café como adsorbente de azul de metileno a partir de soluciones acuosas, en este trabajo se estudió el efecto de la temperatura de la solución, el pH, la dosis de adsorbente y el tiempo de contacto. Estos investigadores exponen que en la remoción de azul de metileno la variación del pH no surte ningún efecto, el estudio sobre los parámetros termodinámicos indican que la adsorción para este caso ocurre de forma espontánea y endotérmicamente, a través de los datos obtenidos de forma experimental se muestra al carbón activado de cascarilla de café como un buen biosorbente de tintes.

Ahmad & Rahman 2011, obtuvieron carbón activado de cascarilla de café preparado por la activación fisicoquímica para la remoción de tinte Naranja Remazol Brilliant 3R (RBO3R) presente en soluciones acuosas. Los efectos de concentración inicial del tinte, el tiempo de contacto, la temperatura de solución y pH en la adsorción del RBO3R fueron investigados. Los resultados muestran que la adsorción de RBO3R fue favorable en pH ácido. Se encontró que el proceso de adsorción es endotérmico y que el mecanismo de reacción sigue un proceso de fisisorción.

Las remoción de níquel (II), a partir de soluciones modeladas con características similares a las del licor residual de la tecnología ácida a presión (WL) empleando carbones activados producidos a partir de biomasa de la industria cafetalera no se ha evaluado, de aquí la importancia de determinar si estos materiales adsorbentes presentan alta capacidad de remoción de la especie metálica.

## **1.2 Características de los procesos de adsorción**

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

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

adsorbente.

La adsorción se clasifica en adsorción física y química. La física está condicionada por la atracción mutua entre las moléculas del adsorbato y del adsorbente bajo el efecto de las fuerzas de Wan-der-Waals y no va acompañada de la interacción química entre dichas sustancias. En caso de adsorción química o quimiadsorción, surge el enlace químico entre las moléculas del adsorbato y las moléculas superficiales del adsorbente, como resultado de la reacción química (A. G. Kasatkin 1985).

### 1.2.1 Isotermas de adsorción

Las características de los procesos de adsorción entre sólidos porosos y solutos contenidos en soluciones acuosas pueden ser evaluadas a través de las isotermas de adsorción, medidas a través de los cambios de concentración que tienen lugar en la solución y en la superficie del sólido por unidad de masa de adsorbente a una temperatura dada.

Una clasificación general de las variadas formas de isotermas que han sido justificadas teóricamente se muestra en la figura 1.1 (Myers 1999). El sistema de clasificación las agrupa en cuatro formas principales, basándose en la forma de la isoterma a baja concentración, los subgrupos son determinados por el comportamiento a altas concentraciones.

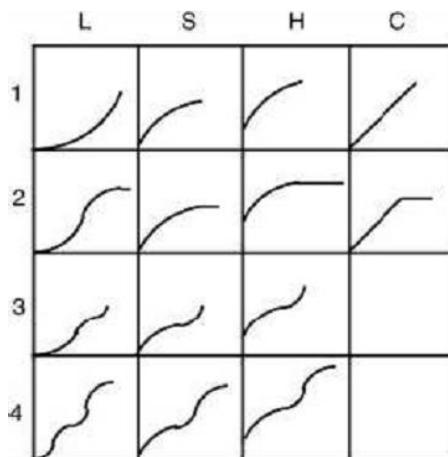


Figura 1.1 Isotermas más comunes a partir de soluciones.

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

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

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

La clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción. Las curvas del subgrupo 1 representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada, probablemente por consecuencias de dificultades experimentales. En el subgrupo 2 y siguientes se puede identificar una meseta de adsorción que se corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa, la cual se completa en el subgrupo 4. El llenado de la segunda capa puede ser tratado como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas que generan la segunda capa y siguientes son generalmente más débiles que las de la monocapa (García 2014).

### **1.2.2 Modelos de Langmuir, Freundlich, Tempkn y Dubinin-Radushevich para sistemas de adsorción sólido – líquido.**

El análisis de los datos del equilibrio es importante para desarrollar una ecuación que exactamente represente los resultados y que puede servir para los propósitos del diseño (Mobasherpour et. al. 2011). Varias ecuaciones de isothermas han servido para modelar el equilibrio de sistemas de adsorción. Los datos de adsorción se pueden interpretar a través de diferentes isothermas de adsorción como: Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich (D –R) y Tempkin. Una isoterma de adsorción es caracterizada por ciertas constantes que expresan en valores las propiedades de la superficie. Las isothermas de adsorción describen el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie (de modo más general sobre una superficie límite) a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie (el sorbato) como una función

del material presente en la fase gas o en la disolución. Las isothermas de adsorción se usan con frecuencia como modelos experimentales (Atkins 1998).

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

$$Q_e = AC_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(1.1)$$

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

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

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

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots(1.2)$$

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

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

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \dots\dots\dots(1.3)$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de la solución. Si  $R_L < 1$ , el proceso es favorable, si

$R_L = 1$ , la dependencia es lineal y si  $R_L > 1$  el proceso es desfavorable.

La isoterma de Tempkin expresa que la disminución del calor de adsorción de todas las moléculas decrece con el incremento del espesor de la capa adsorbida, debido a las interacciones adsorbato-adsorbente y que la adsorción es caracterizada por una distribución uniforme de las energías de enlace, hasta un valor máximo de energía de enlace (Reddy et. al. 2010). La ecuación matemática que representa el proceso se puede describir según:

$$q_e = B_T \ln(A C_e) \dots\dots\dots(1.4)$$

Donde  $B_T$  y  $A$  son dos constantes empíricas. La representación lineal de la isoterma es:

$$q_e = B_T \ln A + B_T \ln C_e \dots\dots\dots(1.5)$$

$$\text{Donde } B = (RT)/(bt) \dots\dots\dots(1.6)$$

$T$  es la temperatura absoluta en Kelvin,  $R$  es la constante universal de los gases (8,314 J/molK) y  $C_e$  la concentración cuando se alcanza el equilibrio (mg/g).

El modelo de Dubinin–Radushkevich (D–R) es un modelo empírico inicialmente concebido para la adsorción de vapores supercríticos en sólidos microporosos según el mecanismo de llenado de poros. Actualmente ha sido bastante empleado para distinguir la adsorción física o química de iones metálicos. La ecuación que representa el modelo es la siguiente:

$$\ln q_e = \ln q_s - K_D \varepsilon^2 \dots\dots\dots(1.7)$$

Donde

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 - \frac{1}{C_e} \right) \dots\dots\dots(1.8)$$

$q_s$  - es la máxima capacidad de adsorción del adsorbente (mg/g).

$\varepsilon$  - es el potencial de adsorción Polanyi

$K_D$  - es una constante relacionada con la energía de adsorción del adsorbato en la superficie del sólido adsorbente, se expresa en  $(\text{mol}^2/\text{J}^2)$  y se obtiene del despeje de la siguiente expresión:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_D}} \dots\dots\dots(1.9)$$

Se sabe que la magnitud de energía de adsorción ( $E$ ) es muy apropiada para estimar el tipo de adsorción, si este valor está debajo de 8 kJ/mol el tipo de adsorción puede identificarse como adsorción física, entre 8 y 16 kJ/mol el tipo de adsorción puede corresponderse a el intercambio de iones y sobre 16 kJ/mol el tipo de adsorción se corresponde a una adsorción química más fuerte que el intercambio de iones (Wang et. al. 2004).

### 1.3 Termodinámica de los procesos de adsorción

El estudio de la termodinámica es necesario para entender la interrelación entre el calor y el trabajo con reacciones químicas o con cambios físicos del estado dentro de los confines de las leyes termodinámicas. La termodinámica involucra no sólo mediciones de varias propiedades termodinámicas en el laboratorio, sino también la aplicación de métodos matemáticos al estudio de preguntas químicas y a las reacciones de los procesos.

Con la ayuda de la termodinámica se puede saber si un proceso puede ocurrir de forma espontánea o no espontánea, si dicho proceso libera o absorbe calor (proceso exotérmico o endotérmico) y el valor de energía libre que presenta.

Las siguientes funciones de estado son la principal preocupación en la termodinámica química:

- Variación de energía libre ( $\Delta G$ ) (kJ).
- Variación de entalpía ( $\Delta H$ ) (kJ).
- Variación de entropía ( $\Delta S$ ) (J/K).

La determinación de las propiedades termodinámicas anteriormente mencionadas en los procesos de adsorción se puede realizar a partir de las siguientes expresiones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \dots\dots\dots(1.10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \dots\dots\dots(1.11)$$

Si se iguala la ecuación (1.10) a la ecuación (1.11) y se despeja  $K_e$  como se muestra a continuación se obtiene que:

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_e \dots\dots\dots(1.12)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \dots\dots\dots(1.13)$$

Entonces la determinación de las propiedades termodinámicas en un proceso de adsorción puede efectuarse a través de la relación de la constante de equilibrio del sistema ( $K_e$ ) y la variación de entalpía y entropía experimentada en la reacción.

#### 1.4 Cinética de los procesos de adsorción

Para analizar el mecanismo de adsorción de iones metálicos se utiliza en muchas ocasiones los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

El modelo de pseudo primer orden (Lagergren et. al. 1898) se expresa por la ecuación siguiente:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots(1.14)$$

La forma lineal este modelo queda expresado de la siguiente forma:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \dots\dots\dots(1.15)$$

El modelo de pseudo segundo orden (Ho & McKay, 1999), se expresa por la ecuación siguiente:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(1.16)$$

La forma lineal este modelo queda expresado de la siguiente forma:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(1.17)$$

Donde  $K_1$  y  $K_2$  son constantes de adsorción de los modelos de pseudo primero y segundo orden, en  $\text{min}^{-1}$  y en  $1/\text{mg min}$  respectivamente,  $q_e$  y  $q_t$  es la capacidad de adsorción en  $\text{mg/g}$ , cuando el proceso de adsorción se realiza en un tiempo  $t = \infty$  y un tiempo  $t$  respectivamente.

## **Conclusiones del Capítulo 1**

De la lectura y análisis del primer capítulo del presente trabajo se puede concluir que:

1. Es posible la adsorción de especies metálicas y orgánicas en carbones activados obtenidos a partir de biomasa de café.
2. No se ha investigado la adsorción de níquel (II) presentes en soluciones acuosas con características similares al WL, en carbones activados obtenidos a partir del procesamiento y consumo del café.
3. Entre los parámetros que se han evaluado, para incrementar la eficiencia del proceso de adsorción se encuentran: pH inicial de la solución, dosis del adsorbente y concentración inicial del adsorbato.

## CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

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

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

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

#### **Materiales**

Soluciones de sulfato de níquel (II)

Para la evaluación de la dosis de adsorbente y el pH inicial de la solución se elaboraron soluciones de sulfato de níquel (II) de 45 mg/L de concentración, teniendo en cuenta las características del licor ácido residual. La evaluación de la isoterma de adsorción se realizó empleando soluciones de níquel (II) de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mg/L respectivamente.

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

1. Preparar una solución concentrada de 500 mg/L de níquel (II) disolviendo la cantidad necesaria del reactivo en agua destilada.
2. Determinar las cantidades necesarias a partir de la ley fundamental de la volumetría, para preparar las diferentes soluciones según la concentración establecida y diluir con agua destilada.
3. Ajustar el pH con soluciones de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico de 0,1 mol/L.

#### **Carbones activados obtenidos a partir de residuales del procesamiento y consumo de la industria cafetalera.**

Para las pruebas de adsorción se emplearon carbones activados obtenidos a partir de residuales del procesamiento y consumo de la industria cafetalera: carbón activado de cascarilla de café y de borra de café denominados HAC y SAC por sus siglas en inglés

respectivamente. Los materiales adsorbentes fueron brindados por la universidad de Hasselt, Bélgica y los mismos fueron obtenidos por activación física con vapor de agua en reactores continuos de lecho inoxidable.

## **Reactivos**

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

- ❖ Ácido clorhídrico (5 % en peso).
- ❖ Solución de yodo (0,1 mol/L).
- ❖ Tiosulfato de sodio (0,1 mol/L).
- ❖ Solución de almidón.
- ❖ Metil - naranja (indicador).
- ❖ Solución de hidróxido de sodio (0,05 mol/L).
- ❖ Solución de hidróxido de sodio (0,1 mol/L).
- ❖ Ácido clorhídrico (0,05 mol/L).
- ❖ Ácido clorhídrico (0,1 mol/L).
- ❖ Solución de cloruro de sodio (0,01 mol/L).

## **Equipos y utensilios**

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

- ❖ Balanza analítica Sartorius. BP 221S, d=0,1 mg.
- ❖ Ultratermostato con bomba recirculante Mta/Kutesz, tipo 1031.
- ❖ Manta de calefacción. 230 V. ~ 50/60 Hz. 220 W.
- ❖ Estufa de calefacción eléctrica. Modelo DHG - 9146A. 220V. Rango de temperatura: 0 - 400°C.
- ❖ Agitador magnético con calefacción MC - 8, Bunsen. 230V. 50 Hz.
- ❖ Plancha de calefacción eléctrica IKA C - MAGHP 10S1. 120V. 560 Hz. 1205W.
- ❖ Horno eléctrico. 230V. 50 Hz. 3600 W.
- ❖ pH-metro Nahita. Modelo No. 903.
- ❖ Molino planetario de bolas FRITSCH.
- ❖ Bomba de vacío. Telstar.

- ❖ Espectrofotómetro por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).
- ❖ Papel de filtro (azul). Filtración lenta. No. 390 Ø 12,5 cm.
- ❖ Cronómetro.
- ❖ Balón de 3 bocas de 500 ml.
- ❖ Pinza sin mordaza.
- ❖ Nuez de doble sujeción.
- ❖ Soporte universal.
- ❖ Erlenmeyer para filtración.
- ❖ Equipamiento común de laboratorio.

## **2.2 Parte experimental**

La parte experimental de la investigación estuvo dividida en tres etapas fundamentales, primero se desarrolló la caracterización fisicoquímica de los carbones activados obtenidos a partir de residuales del procesamiento y consumo de la industria cafetalera, luego se evaluó el comportamiento del proceso de adsorción del níquel (II) al variar la dosis de adsorbente y el pH inicial de la solución y por último se determinaron las características fisicoquímicas del proceso de adsorción del níquel (II) en los materiales adsorbentes, mediante la evaluación de las isothermas de adsorción analizando las particularidades cinéticas y termodinámicas del proceso.

## **2.3 Caracterización fisicoquímica de los carbones**

Para la caracterización de los carbones activados (HAC y SAC) se realizaron pruebas de carácter químicas, físicas y fisicoquímicas.

### **2.3.1 Caracterización física**

La caracterización física de los carbones estuvo encaminada a determinar su área superficial, a partir del ensayo de índice de yodo.

#### **Determinación del índice de yodo**

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

### Procedimiento:

1. Pesar entre 0,7 - 2 g de carbón y transferirlo a un erlenmeyer de 250 ml. Tomar con una pipeta 10 ml de ácido clorhídrico (5 % en peso), transferir dentro del erlenmeyer, agitar hasta que el carbón esté completamente húmedo y a continuación llevar a ebullición durante 30 segundos. Luego enfriar a temperatura ambiente.
2. Añadir con una pipeta 100 ml de solución de yodo (0,1 mol/L) y agitar vigorosamente durante 30 segundos, luego filtrar por gravedad a través de un papel de filtro y descartar de 20 - 30 ml del filtrado inicial, el resto del filtrado recolectarlo en un beaker limpio.
3. Tomar con pipeta 50 ml del filtrado y transferir a un erlenmeyer de 250 ml. A continuación titular con una solución de tiosulfato de sodio de 0,1 mol/L hasta que la coloración amarilla casi desaparezca. Luego adicionar 1 ml de solución de almidón (indicador) y continuar la valoración hasta que la coloración azul casi desaparezca (se decolore la solución).
4. Registrar el volumen de tiosulfato de sodio empleado. El índice de yodo puede determinarse a partir de la siguiente expresión:

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

Donde:

In: índice de yodo.

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

M: masa de carbón, g.

X:  $(12693C_1 - 279,246C_2V_1)$

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

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

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

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

Este factor puede ser utilizado si la concentración del filtrado residual está en el rango

de 0,008 – 0,0334 mol/L.

Para corregir la concentración del filtrado residual se emplea la siguiente expresión:

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

Donde:

$c_r$ : concentración del filtrado residual, mol/L.

$c_2$ : concentración del tiosulfato de sodio, mol/L.

$V$ : volumen de tiosulfato consumido en la valoración, ml.

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

### 2.3.2 Caracterización química y fisicoquímica

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

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

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

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

Donde:

H: contenido de humedad, %.

$m_h$ : masa húmeda del adsorbente, g.

$m_s$ : masa seca del adsorbente, g.

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

1. Calentar la mufla hasta 900 °C.
2. Pesar aproximadamente 1g de muestra en el crisol tapado.
3. Introducir el crisol tapado en la mufla por 3 minutos.
4. Sacar la muestra de la mufla y ponerla a enfriar en la desecadora por 1 hora.
5. Pesar la muestra enfriada en balanza analítica (masa de compuestos no volátiles).
6. Determinar el contenido de volátiles mediante la expresión:

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

V: contenido de compuestos volátiles, %.

$m_{nv}$ : masa de no volátiles, g.

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

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

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

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

Donde:

C: contenido de cenizas, %.

CF: contenido de carbono fijo, %.

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

### Contenido de grupos ácidos y básicos superficiales (Titulación de Boehm)

Los grupos funcionales ácidos y básicos existentes en la superficie del carbón fueron determinados por la titulación de Boehm mediante la adición de 0,5 g de carbón en diferentes beakers conteniendo 50 mL de soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl), de 0,05 mol/L. Luego de 24 horas en agitación se filtra y se valoran 10 ml de filtrado de las soluciones del ácido o de la base empleada. Se asume que el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactonas y fenólicos, mientras que el HCl neutraliza los grupos básicos totales.

Los grupos superficiales ácidos y básicos por gramo de adsorbente pueden determinarse a partir del procedimiento siguiente:

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

$$n_{G/m} = \frac{C_i \cdot V_i - C_f \cdot V_f}{m_c} \dots\dots\dots(2.8)$$

$$n_{G/m} = \frac{C_i - C_f}{m_c} \cdot V \dots\dots\dots(2.9)$$

Donde:

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

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

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

$m_c$  : masa de carbón, g.

$C_i$  y  $C_f$  : concentración inicial y final, mol/L.

$V$  : volumen de la muestra, mL.

Del despeje de la ecuación que expone la ley fundamental de la volumetría para el estado de equilibrio, se halla el valor de la concentración del ácido final o base final, el procedimiento para realizar este cálculo se muestra a continuación:

$$C_{Base}V_{Base} = C_{ácido}V_{ácido} \dots\dots\dots(2.10)$$

$$C_{ácido\ final} = \frac{C_{Base}V_{Base}}{V_{ácido}} \dots\dots\dots(2.11)$$

$$C_{base\ final} = \frac{C_{ácido}V_{ácido}}{V_{base}} \dots\dots\dots(2.12)$$

#### **2.4 Determinación del pH en el punto de carga cero**

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

#### **2.5 Evaluación del efecto de la dosis de adsorbente y pH inicial de la solución**

La evaluación del efecto de la dosis de adsorbente y pH inicial de la solución se realizaron en operación discontinua (batch), durante un tiempo de contacto suficientemente largo para asegurar que se haya alcanzado el equilibrio (24 h), a temperatura ambiente, utilizando 100 mL de la solución de níquel (II) y velocidad de agitación de 50 sacudidas por minuto. En ambos casos se empleó el diseño experimental tradicional.

##### **2.5.1 Evaluación de la dosis de adsorbente**

La dosis de adsorbente se varió entre 20 mg y 120 mg por 100 mL de solución, con un pH de la solución inicial neutral (6 unidades), mediante el siguiente procedimiento:

1. Pesar la cantidad establecida de adsorbente y colocarlo en un beaker.
2. Añadir 100 mL de solución de sulfato de níquel (II).

3. Agitar en una agitadora con control de la temperatura durante 24 horas.
4. Filtrar la solución y coger una muestra de 10 mL de filtrado para la determinar la concentración de la especie iónica luego del proceso de adsorción.

### 2.5.2 Evaluación del pH inicial de la solución

El pH inicial de la solución se evaluó en la mejor condición de dosis de adsorbente, este se determinado en el experimento anterior, se estudió el efecto del pH inicial de la solución desde la zona ácida (2 unidades) teniendo en cuenta las características del licor residual hasta la zona básica 8 unidades, pues ya a partir de este valor comienza la precipitación de los iones en forma de hidróxido de níquel (II) según el siguiente equilibrio a 298 K:



Las pruebas se desarrollaron utilizando el procedimiento anteriormente descrito.

### 2.6 Pruebas de equilibrio de adsorción

Las pruebas de equilibrio de adsorción en soluciones modeladas de sulfato de níquel (II) se desarrollaron a las mejores condiciones de dosis de adsorbente y pH inicial de la solución, determinados previamente, para evaluar la influencia de este factor en la capacidad y el mecanismo de adsorción de los diferentes carbones activados. Con los parámetros obtenidos de las pruebas de equilibrio de adsorción se construyeron las isotermas de adsorción del proceso. La temperatura del sistema se mantuvo a condiciones ambiente, velocidad de agitación de 50 revoluciones por minuto y tiempo de contacto de 24 h. El procedimiento utilizado corresponde con el planteado para la evaluación de la dosis de adsorbente y pH inicial de la solución.

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

$$Q_e = \left[ \frac{C_i - C_e}{m} \right] V \dots\dots\dots(2.14)$$

Donde:

C<sub>i</sub>: concentración inicial de adsorbato, mg/L.

C<sub>e</sub>: concentración en equilibrio de adsorbato, mg/L.

V: volumen de la solución, L.

m: masa de adsorbente, g.

Q<sub>e</sub>: incremento en la concentración por unidad de masa de adsorbente, mg/g.

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

$$PA = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \dots\dots\dots(2.15)$$

Donde:

PA: grado de remoción o adsorción, %.

Los resultados de las pruebas experimentales de adsorción son ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich, Tempkin y Dubinin - Raduskevich para determinar las características del proceso según la siguiente metodología:

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

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b C_e} + \frac{1}{Q_m} \dots\dots\dots(2.16)$$

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

Posteriormente se obtiene el parámetro de Langmuir a partir de la ecuación (1.3) para predecir las características del proceso.

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

$$\log Q_e = \log A + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots(2.17)$$

Las constantes  $A$  y  $\frac{1}{n}$  se adquieren de la pendiente y el intercepto de la gráfica del  $\log Q_e$  contra  $\log C_e$ .

3. La ecuación describe al modelo de Tempkin también puede expresarse de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{RT}{bT} \ln A_T + \frac{RT}{bT} \ln C_e \dots \dots \dots (2.18)$$

Y al graficar los términos  $q_e V_S \ln C_e$  se determinan los parámetros  $A_T$  y  $bT$ .

4. La ecuación linealizada del modelo de Dubinin–Radushkevich es:

$$\log q_e = \log q_s - K_D \varepsilon^2 \dots \dots \dots (2.19)$$

A partir de representar  $\log q_e V_S \varepsilon^2$  se establece el parámetro  $K_D$  y mediante la expresión (1.9) se determina la magnitud de energía de adsorción ( $E$ ).

### 2.7 Pruebas cinéticas y termodinámicas

Las pruebas cinéticas y termodinámicas se efectuaron a las mejores condiciones de operación (pH de la solución y dosis de adsorbente) y siguiendo los procedimientos descritos previamente.

Para las pruebas cinéticas se tomaron muestras de la solución mientras se desarrollaba el proceso de adsorción cada 30 min. Los datos cinéticos fueron ajustados a los modelos de pseudo – primer y pseudo – segundo orden utilizando las expresiones (1.15) y (1.17), las constantes de velocidad de la reacción se obtuvieron a partir de la pendiente y el intercepto de la línea recta.

De igual forma los parámetros termodinámicos (variación de la entalpía, entropía y energía libre) fueron obtenidos al variar la temperatura del sistema (298, 308, 318 y 328 K).

La representación gráfica de la ecuación (1.13) en un gráfico de  $\ln K_e$  vs  $1/T$  brinda a través del intercepto y la pendiente de la línea recta los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta S$ . A partir de la ecuación (1.11) se puede obtener entonces variación de energía libre ( $\Delta G$ ) experimentada en el proceso.

### 2.8 Técnicas espectrofotométricas de análisis

La técnica espectrofotométrica de análisis utilizada fue la espectrofotometría por plasma acoplado inductivamente (ICP) para determinar la concentración de las

especies iónicas en la solución modelada.

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

### **Conclusiones del capítulo 2**

1. Se empleó el método tradicional de diseño de experimento para la evaluación de la dosis de adsorbente y el valor de pH inicial de la solución.
2. Las características fisicoquímicas del proceso de adsorción pueden ser evaluadas a través del comportamiento del equilibrio de adsorción, las características cinéticas y termodinámicas.

## CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

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

### 3.1 Resultados de la caracterización de los carbones

El análisis para determinar el **índice de yodo** tanto para el carbón de borra de café como para el carbón de cascarilla de café se realizaron por el procedimiento que se expuso en el capítulo anterior, los resultados de este análisis se muestran a continuación en la tabla 3.1. Los ensayos brindan una idea del área superficial de los carbones, se puede observar como ambos carbones presentan casi el mismo valor del índice de yodo. Ambos precursores (borra y cascarilla de café) pueden utilizarse para obtener materiales adsorbentes sin que existan notables diferencias en el área superficial obtenida.

Tabla 3.1 Resultados del índice de yodo

Tipos de carbón	Índice de yodo ( <i>mg/g</i> )
SAC	700,36
HAC	700,42

Al realizar el análisis próximo para determinar los valores de **humedad, contenido de volátiles, de ceniza y carbono fijo** por los procedimientos expuestos en el capítulo anterior para cada caso se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Contenido de humedad, volátiles, ceniza y carbones fijos en los carbones.

Tipo de carbón	Análisis próximo (%)			
	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
SAC	12,58	7,94	9,33	82,73
HAC	13,42	6,60	12,31	81,09

Se puede observar que el HAC presenta mayor valor de humedad que el SAC, aspecto que resulta positivo para la adsorción de especies presentes en soluciones acuosas. El contenido de compuestos volátiles en ambos casos se encuentra en 6 - 8 %, mientras que el contenido de cenizas (característica no deseada en el material) es mayor para el HAC. El carbono fijo en ambos casos tiene un comportamiento similar 81,09 y 82,73 % para el HAC y el SAC respectivamente.

### 3.2 Determinación del contenido de grupos ácidos y básicos superficiales

Para determinar el contenido de grupos ácidos y grupos básicos sobre la superficie de los carbones se partió de la expresión (2.9) planteada en el capítulo 2. En las tablas 3.3 y 3.4 se muestra el contenido de estos grupos y el volumen de agente valorante consumido durante la titulación.

Tabla 3.3 Resultados del cálculo de grupos ácidos para ambos carbones.

Tipos de carbón	Agente valorante	Concentración inicial de NaOH ( $mol/L$ )	Volumen de agente valorante ( $mL$ )	$n_{G_{ácidos}}$ (mmol/g)
SAC	NaOH	0,05	7,6	0,55
HAC	NaOH	0,05	6,4	0,15

Tabla 3.4 Resultados del cálculo de grupos básicos para ambos carbones.

Tipos de carbón	Agente valorante	Concentración inicial de HCl ( $mol/L$ )	Volumen de agente valorante ( $mL$ )	$n_{G_{básicos}}$ (mmol/g)
SAC	HCl	0,05	7,8	0,6
HAC	HCl	0,05	9,4	0,9

Se observó que el SAC presenta mayor contenido de grupos ácidos que el HAC. Ambos materiales adsorbentes tienen un predominio de grupos básicos siendo mayor en este caso para el HAC con un 0,9 mmol/g en comparación con el SAC que solo posee

0,6 mmol/g.

### 3.3 Determinación del pH en el punto de carga cero

Determinar el pH en el punto de carga cero resulta muy necesario, pues en dependencia del pH inicial de la solución pueden darse dos casos:

1. Si el valor de pH de la solución es menor que el pH en el punto de carga cero del carbón ( $pH_{solución} < pH_{pcc}$ ), entonces hay un exceso de protones hidronio ( $H^+$ ) y el carbón este adquiere una carga total positiva, lo que favorece la adsorción de aniones.
2. Si el valor de pH de la solución es mayor que el pH en el punto de carga cero del carbón ( $pH_{solución} > pH_{pcc}$ ), hay un exceso de aniones hidroxilo ( $OH^-$ ) y el carbón adquiere una carga total negativa, lo que favorece la adsorción de cationes.

En la tabla 3.5 se evidencian los valores de pH final al poner en contacto los materiales adsorbentes con soluciones de NaCl de pH entre 2 y 10 unidades. También se muestra la variación de pH y a través del gráfico 1 (variación de pH contra pH inicial) se determinó el valor del pH en el cual la carga neta es cero, el cual es de 7,5 para el SAC y 7,7 para el HAC respectivamente.

Tabla 3.5 Resultados del pH en el cálculo del mismo en el punto de caga cero.

Valor de ( $pH_{inicial}$ )	Valor de ( $pH_{final}$ ) para el SAC	Valor de ( $pH_{final}$ ) para el HAC	$\Delta pH(SAC)$	$\Delta pH(HAC)$
2	4,58	5,42	2,58	3,42
4	6,13	6,12	2,13	2,12
6	7,36	7,26	1,36	1,26
8	7,51	7,73	-0,49	-0,27
10	8,83	8,91	-1,17	-1,09

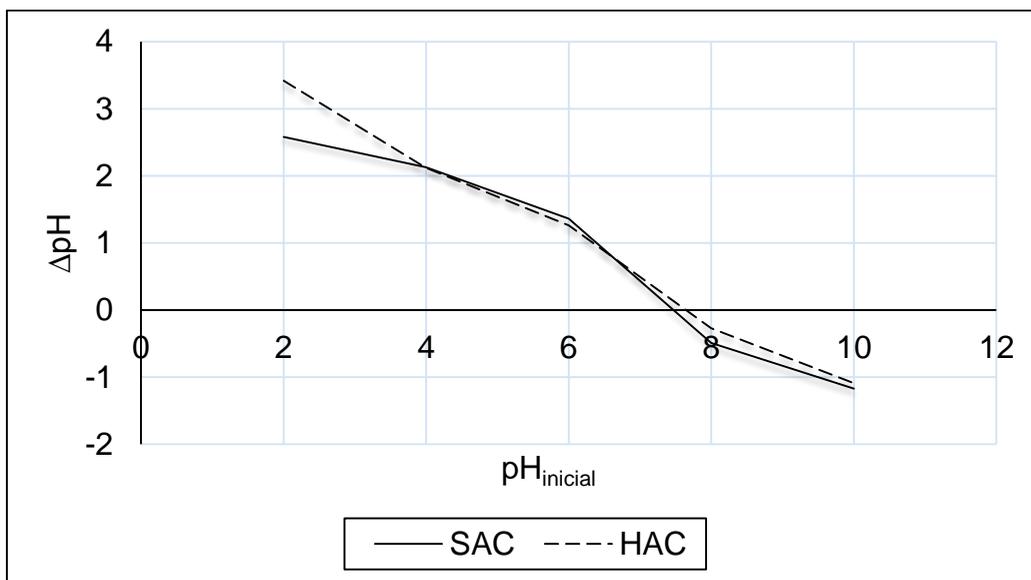


Gráfico 1 Evaluación del pH en el punto de carga cero.

### 3.4 Efecto de la dosis de adsorbente

Los resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción al variar la dosis de adsorbente entre 20 y 120 mg se relacionan en la tabla 3.6, más adelante en el gráfico 2 se representa el efecto de la dosis de adsorbente contra el grado de remoción de níquel (II). Al analizar los resultados del ensayo pueden observarse los siguientes aspectos:

1. La mejor dosis de adsorbente para el SAC y el HAC es de 80 mg y 100 mg, con la cual se logra adsorber un 13,52 % y un 17,54 % del níquel (II) respectivamente.
2. En todo momento el HAC se comportó como mejor adsorbente de las especies de níquel (II).
3. La capacidad de adsorción para el SAC a diferentes dosis de adsorbente se mantuvo entre 30 y 40 mg/g, mientras que para el HAC se conservó entre 40 y 50 mg/g.
4. Para ambos a medida que se aumenta la dosis de adsorbente crece la remoción de níquel (II) hasta alcanzar un punto máximo a partir del cual empieza a disminuir. Esto puede deberse a: una mayor cantidad de masa de

adsorbente efectiva decrece los sitios de adsorción insaturados y el número de estos sitios por unidad de masa disminuye originando una menor remoción a mayores masa de adsorbente, o mayores dosis de adsorbente originan agregación de las partículas, resultando en un descenso del área superficial total y aumento del camino difusional.

Tabla 3.6 Resultados de las pruebas de equilibrio del proceso de adsorción.

Dosis de adsorbente (mg)	Para el SAC			Para el HAC		
	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Remoción de Ni(II) (%)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Remoción de Ni(II) (%)
20,00	39,04	36,25	3,36	37,53	43,80	4,06
40,00	32,42	34,68	6,42	26,51	49,45	9,16
60,00	26,15	33,57	9,32	18,11	46,97	13,04
80,00	17,08	36,51	13,52	9,72	45,72	16,93
100,00	19,81	26,48	12,26	8,39	37,90	17,55
120,00	-	-	-	8,85	31,20	17,33

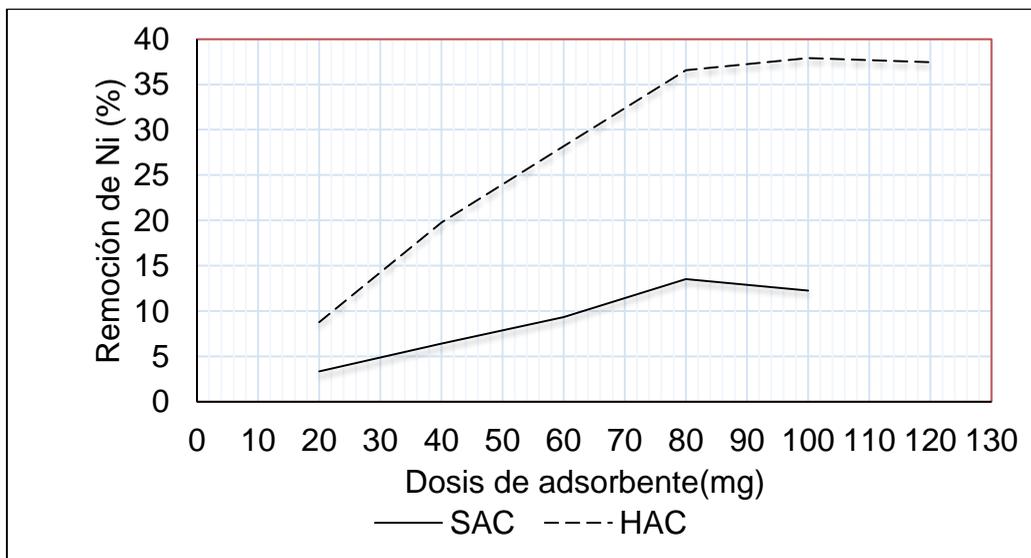


Gráfico 2 Evaluación de la dosis de adsorbente.

### 3.5 Evaluación del efecto del pH

El análisis del efecto del pH de la solución se realizó para el mejor valor de masa de adsorbente obtenido en el ensayo anterior, en el caso del SAC se evaluó para 80 mg mientras que para el HAC fue de 100 mg. Los resultados de las pruebas se muestran en la tabla 3.7 y en los gráficos 4 y 5.

A valores de pH fuertemente ácido (2 – 4) se produce menor adsorción de las especies de níquel (II), debido a que en estas condiciones existe un exceso de protones hidronio que compiten por los sitios activos presentes en el material adsorbente. Luego al incrementar el pH hasta alrededor de 6 unidades se favorece el proceso alcanzándose en este caso las mayores capacidades de adsorción (34,34 y 38,60 mg/g) y grado de remoción (12,72 y 17,82 %) para el SAC y el HAC respectivamente. Cuando el pH alcanza un valor básico (alrededor de 8 unidades) disminuye la remoción de la especie metálica pues comienza la formación del hidróxido poco soluble del metal, disminuyendo el contenido de la especie iónica en solución que pudiera ser adsorbido por el carbón activado.

Tabla 3.7 Resultados de las pruebas de valoración del pH

pH	Resultados obtenidos con el SAC			Resultados obtenidos con el HAC		
	Ce (mg/l)	Remoción de Ni(II) (%)	qe(mg/g)	Ce (mg/l)	Remoción de Ni(II) (%)	qe (mg/g)
2	43,89	1,11	3,00	42,59	1,71	3,70
4	22,63	10,95	29,58	12,95	15,43	33,34
6	18,82	12,72	34,34	7,691	17,87	38,60
8	20,42	11,98	32,34	9,245	17,15	37,05

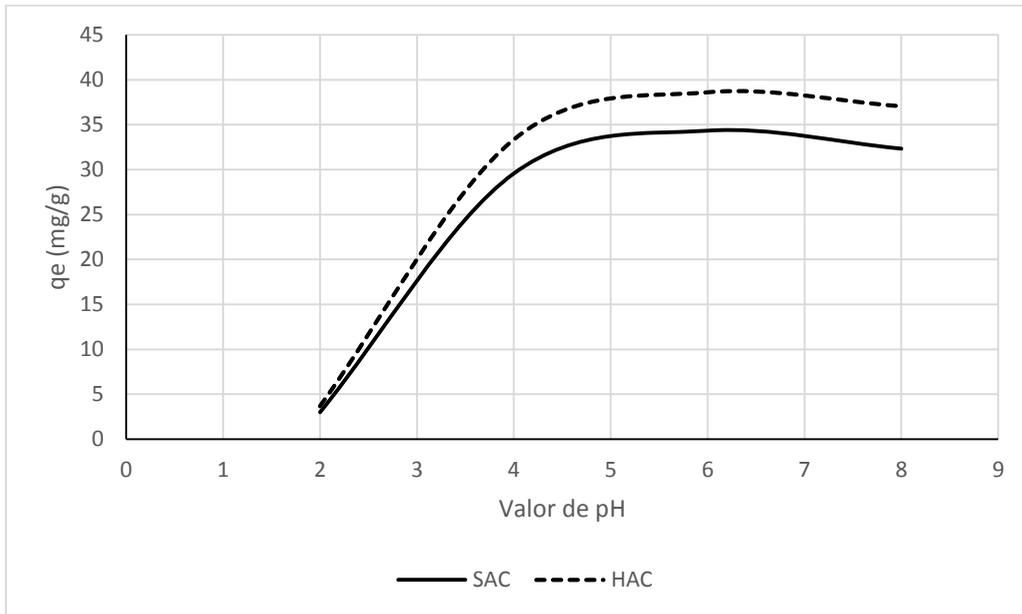


Gráfico 4 Efecto del pH de la solución en la capacidad de adsorción.

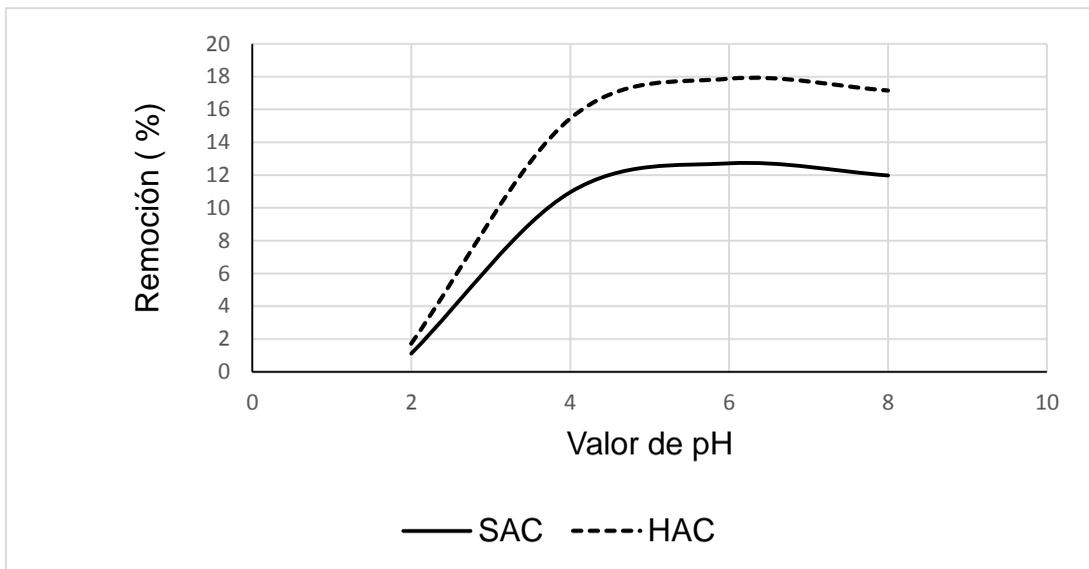


Gráfico 5 Efecto del pH de la solución en la remoción de níquel (II).

### 3.6 Análisis de las isotermas de adsorción

En los gráficos 6 y 7 se muestra la representación de las isotermas que corresponden a cada material, desarrolladas a temperatura ambiente. Al analizar el aspecto de los gráficos se observa que los mismos no parten del origen de coordenadas, la primera vertiente es convexa con respecto al eje de concentración y a medida que se

incrementa la concentración del adsorbato aumenta la capacidad de adsorción, estos aspectos conllevan a clasificar las isothermas como tipo H o alta afinidad, que se caracteriza por una adsorción muy fuerte a bajas concentraciones de adsorbato.

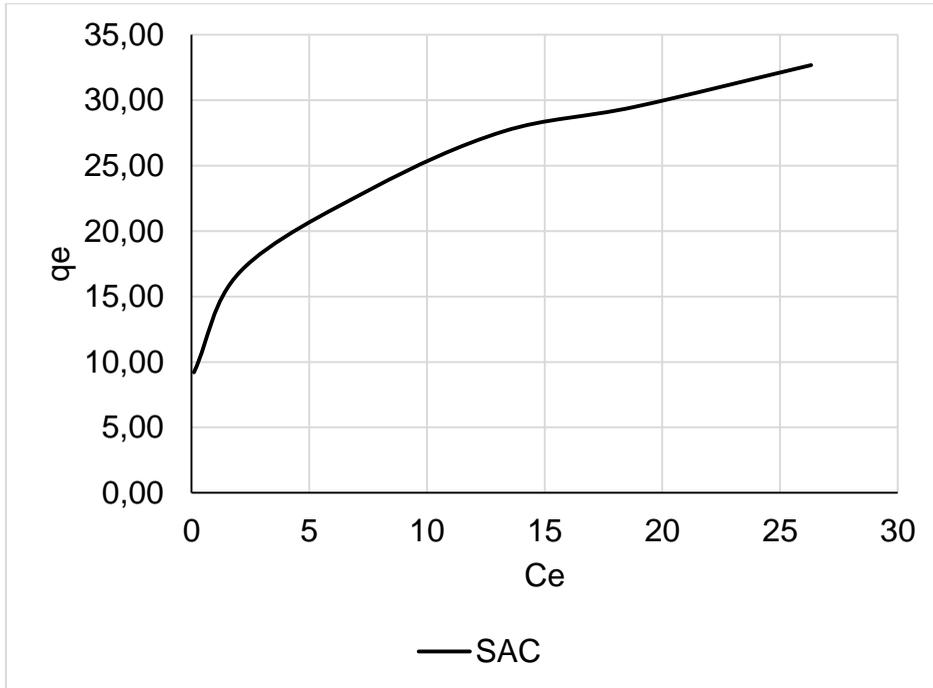


Gráfico 6 Representación de la isoterma para el SAC.

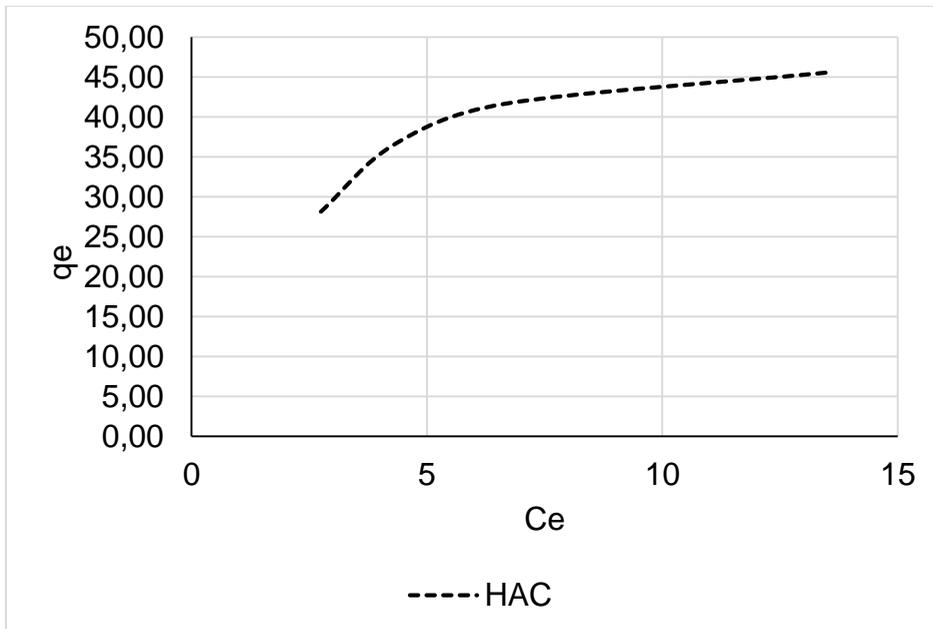


Gráfico 7 Representación de la isoterma para el HAC.

### 3.7 Ajuste a los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich, Tempkin y Dubinin – Raduskevich

Los resultados de las pruebas experimentales de adsorción son ajustados a los modelos de Langmuir, Freundlich, Tempkin y Dubinin – Raduskevich, a partir del análisis de la representación gráfica de los modelos y de las ecuaciones lineales para cada caso, se determinó el valor de coeficientes involucrados. Los resultados de los parámetros pertenecientes a cada modelo se muestran recogidos en la tabla 3.8. Para el HAC solo se representaron los últimos cuatro puntos de los valores de equilibrio de adsorción, pues cuando la concentración inicial de níquel (II) es menor de 20 mg/L la concentración obtenida en el equilibrio es menor de 0,025 mg/L, sin embargo el valor exacto no pudo determinarse debido a límite inferior de detección de la técnica ICP.

Al analizar el modelo de Langmuir se observó que la intensidad de adsorción ( $b$ ) del SAC es superior a la del HAC, esto no influye en la máxima capacidad de adsorción ( $Q_m$ ) en la monocapa de cada carbón ya que el SAC, presenta menor capacidad de adsorción que el HAC. El coeficiente de regresión tanto para el SAC como para el HAC tienen un valor de 0,91 y 0,97 respectivamente, lo que indica que el modelo representa mejor la adsorción de níquel (II) en el HAC. El parámetro de Langmuir  $R_L$  en ambos casos es menor que uno ( $R_L < 1$ ) lo que revela que el proceso es favorable.

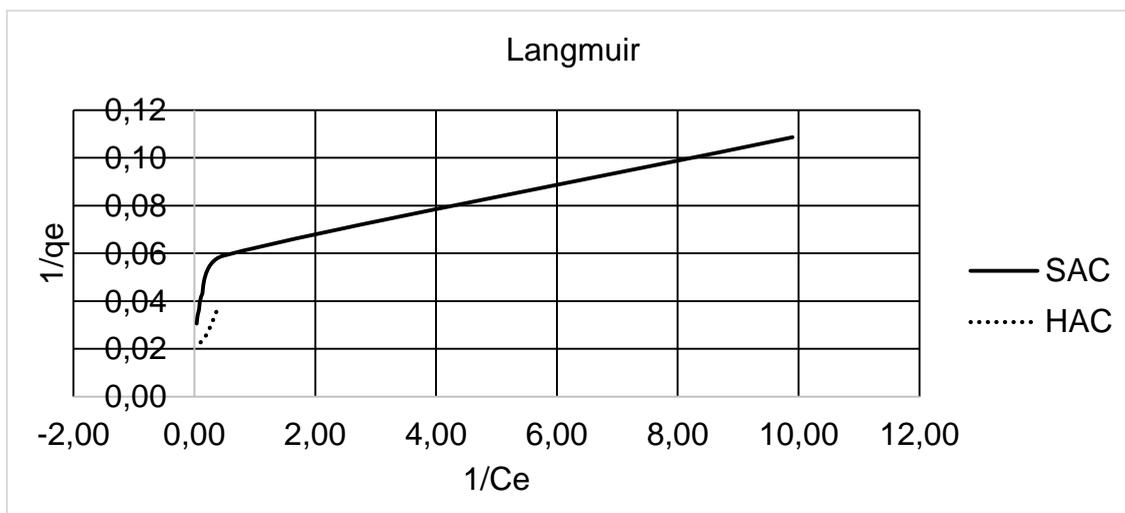


Gráfico 8 Representación del modelo de Langmuir.

Al analizar el modelo de Freundlich se observa que el coeficiente de regresión para el SAC es de 1,00 mientras que para el HAC 0,88. El valor de la intensidad de adsorción ( $n$ ) para ambos carbones es mayor de la unidad, por tanto la relación  $1/n$  está entre cero y uno lo que indica que la adsorción es favorables, reafirmando así los resultados obtenidos con el modelo anterior.

El mejor ajuste del modelo de Langmuir para el HAC y el de Freundlich para el SAC revela la diferencia del mecanismo de adsorción en dependencia del material adsorbente utilizado. Cuando se emplea el HAC la adsorción de níquel (II) ocurre fundamentalmente formando una monocapa sobre la superficie del adsorbente, sin embargo cuando se utiliza el SAC el adsorbato puede formar múltiples capas.

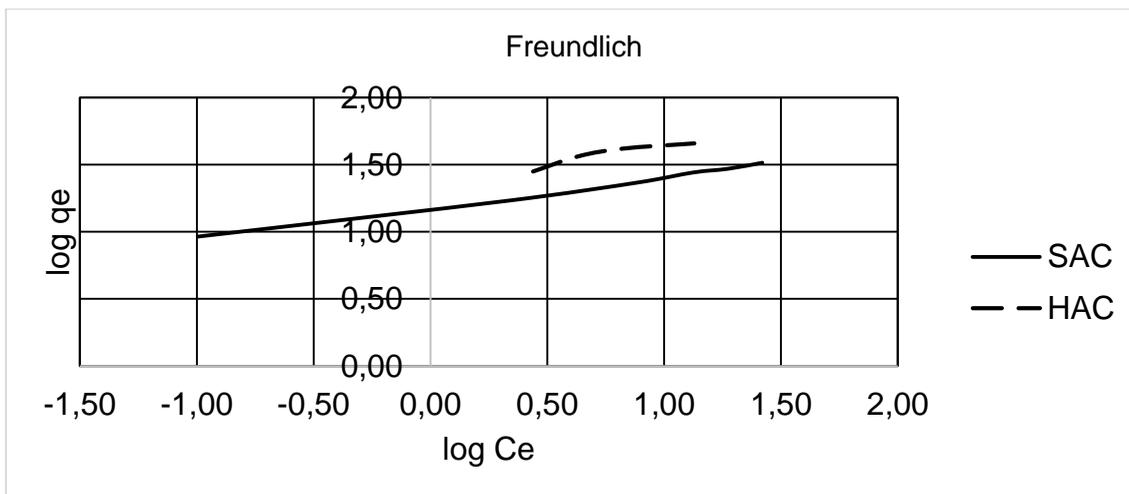


Gráfico 9 Representación del modelo de Freundlich.

Al analizar el modelo de Tempkin se observó que los coeficiente de regresión obtenidos para cada carbón son cercanos y mayores que 0,90. La aceptación de este modelo indica que el proceso de adsorción del níquel (II) ocurre con una disminución del calor de adsorción con el incremento del espesor de la capa adsorbida, debido a las interacciones adsorbato-adsorbente y que la adsorción es caracterizada por una distribución uniforme de las energías de enlace.

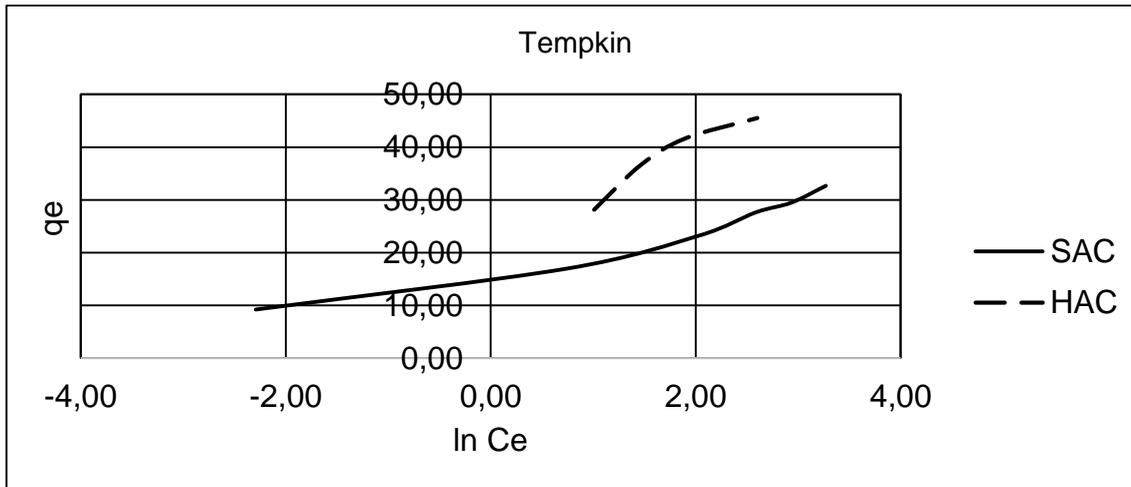


Gráfico 10 Representación del modelo de Temkin

El modelo de Dubinin–Radushkevich, representa satisfactoriamente el equilibrio de adsorción para el HAC, pero no en el caso del SAC pues los coeficientes de regresión obtenidos son de 1,00 y 0,78 respectivamente. A pesar que para el SAC el modelo no sea capaz de ajustarse en su totalidad, en ambos casos la magnitud de energía de adsorción ( $E$ ) determinada es menor que 8 KJ/mol, lo que indica que la adsorción del níquel (II) es de tipo física. Este tipo de adsorción se caracteriza por rápido equilibrio, reversible y fuerzas de atracción tipo Van der Waals.

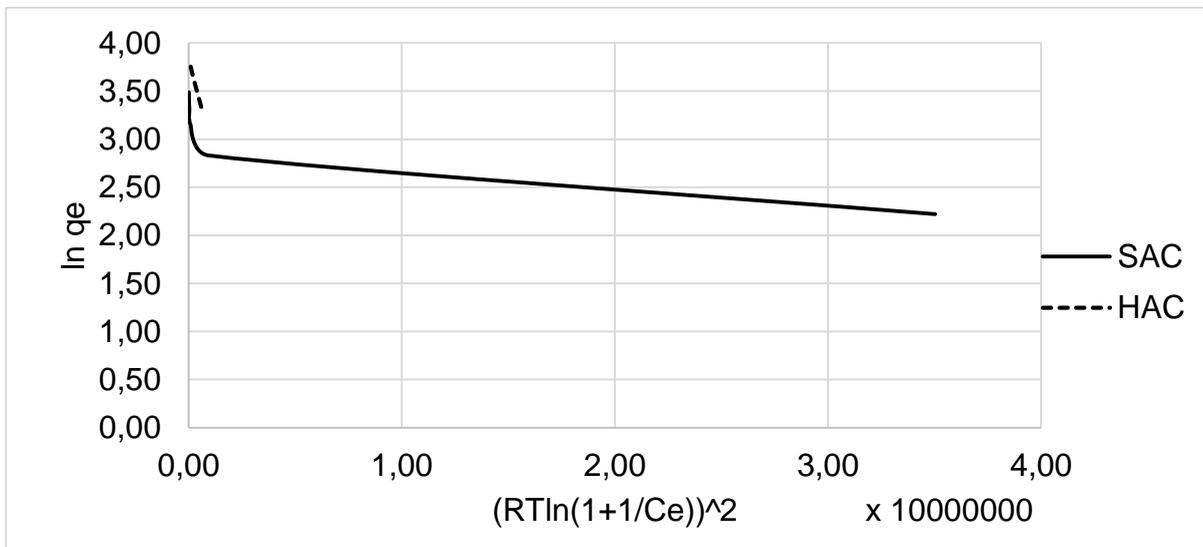


Gráfico 11 Representación del modelo de Dubinin – Raduskevich.

Tabla 3.8 Parámetros asociados a los modelos de Langmuir, Freundlich, Tempkin y de Dubinin – Raduskevich.

Modelos	Parámetros	SAC	HAC
<b>Langmuir</b>	b (L/g)	5,54	0,37
	Q <sub>0</sub> (mg/g)	25,45	57,14
	R <sub>L</sub>	0,003 – 0,019	0,044 – 0,226
	(R <sup>2</sup> )	0,91	0,97
<b>Freundlich</b>	K <sub>f</sub>	15,08	22,51
	n	4,41	3,44
	(R <sup>2</sup> )	1,00	0,88
<b>Tempkin</b>	AT (L/g)	61,69	6,19
	bT	605,54	232,66
	(R <sup>2</sup> )	0,94	0,92
<b>D-R</b>	q <sub>s</sub> (mg/g)	25,55	46,29
	K <sub>ad</sub> (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> )	0,3·10 <sup>-7</sup>	9·10 <sup>-7</sup>
	E (KJ/mol)	4,01	0,74
	(R <sup>2</sup> )	0,78	1,00

### 3.8 Resultados de las pruebas cinéticas y termodinámicas

#### 3.8.1 Análisis cinético del proceso de adsorción

Como se observó de los datos que se muestran en la tabla 3.19 y en el gráfico 12, que

la cinética con ambos carbones es rápida y se destaca que el equilibrio de adsorción se produce prácticamente al paso de una hora.

Los resultados cinéticos indican que cuando se utiliza SAC el proceso de adsorción ocurre un tanto más rápida que al emplear el HAC. Al comparar los carbones se encuentra que el HAC presenta una mayor eficiencia en el proceso de adsorción de especies de níquel (II), pues adsorbe el 19 % de níquel (II), mientras que el SAC adsorbe como promedio el 16 % de níquel (II). Estos resultados se deben a que la cinética del proceso se evalúa en función de la variación de la capacidad de adsorción en función del tiempo (qt), la cual es inversamente dependiente de la masa de adsorbente, la cual es de 80 mg para el SAC y 100 mg para el HAC.

Tabla 3.9 Datos de la cinética del proceso de adsorción

Tiempo (min)	Para el SAC			Para el HAC		
	Ce (mg/l)	qt (mg/g)	Remoción de Ni(II) (%)	Ce (mg/l)	qt (mg/g)	Remoción de Ni(II) (%)
0	46,29	0	0	46,29	0	0
30	25	26,61	12,32	23,14	23,15	13,40
60	16,5	37,24	17,24	13,98	32,31	18,70
90	18,64	34,56	16,00	14,03	32,26	18,67
120	16,22	37,59	17,40	12,22	34,07	19,71
150	21,47	31,02	14,36	13,43	32,86	19,01
180	18,02	35,34	16,36	10,82	35,47	20,52
210	20,54	32,19	14,90	14,83	31,46	18,20
240	19,48	33,51	15,51	13,85	32,44	18,77
270	16,12	37,713	17,46	11,9	34,390	19,90
300	17,91	35,475	16,42	12,34	33,950	19,64

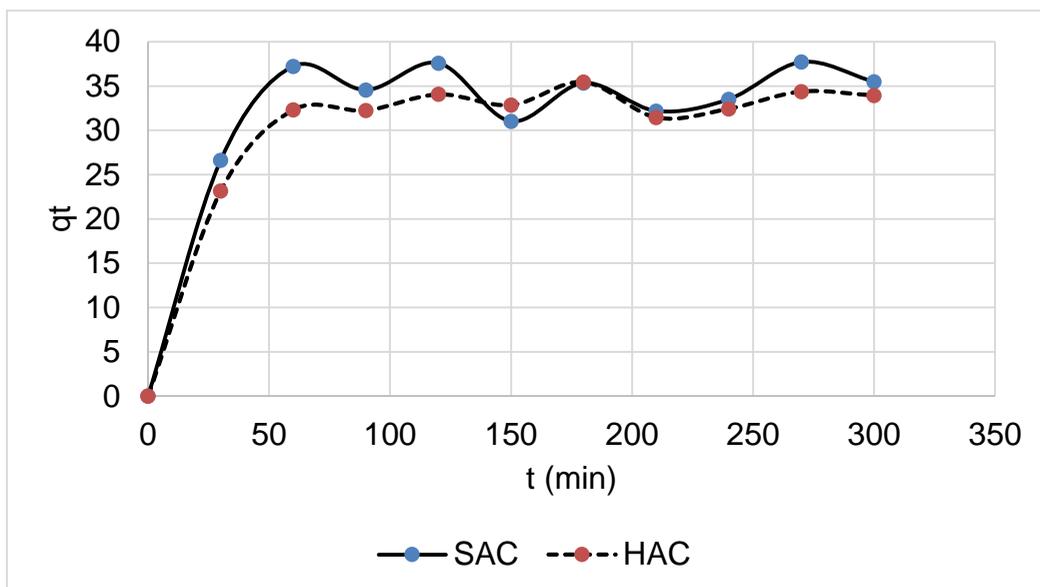


Gráfico 12 Representación de la cinética del proceso.

### 3.8.2 Análisis de la cinética del proceso por los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden

Al realizar el análisis cinético para los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden se encuentra que para ninguno de los dos adsorbentes el coeficiente de regresión para el modelo de pseudo primer orden resulta favorable, los valores obtenidos son menores de 0,5 por lo que se dice que mediante este modelo no se describe el proceso de adsorción de especies de níquel (II) empleando estos adsorbentes.

Para el modelo de pseudo segundo orden se obtuvieron coeficientes de regresión cercanos a la unidad (tabla 3.10) y se determinaron las constantes de velocidad de la reacción, siendo estas de 0,004 y 0,002  $g/mg \text{ min}$  para el SAC y el HAC respectivamente. También en la tabla 3.10 se muestra el modelo cinético de pseudo segundo orden en función de las derivadas parciales que permite conocer como varía la capacidad de adsorción en función del tiempo.

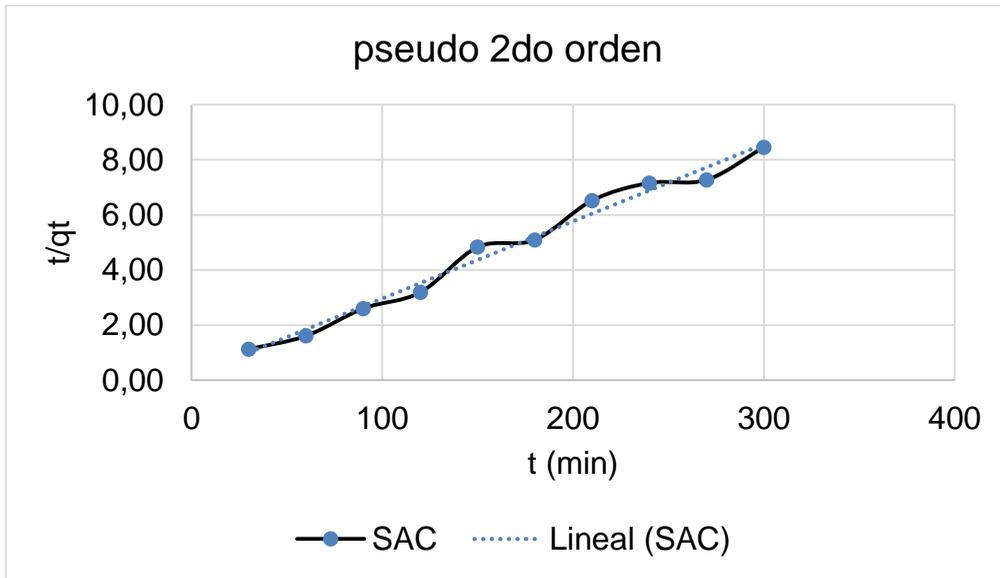


Gráfico 13 Representación del modelo de pseudo segundo orden para el SAC.

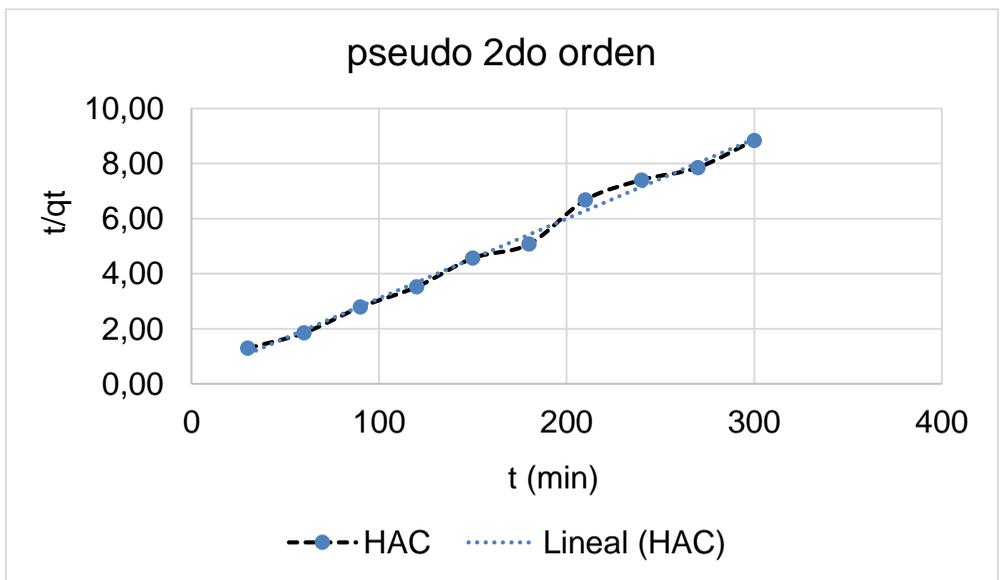


Gráfico 14 Representación del modelo de pseudo segundo orden para el HAC.

Tabla 3.10 Parámetros y modelo cinético que describe el proceso

Adsorbentes	Coeficiente $R^2$	Constante $K_2$ (g/mg min)	Modelo
SAC	0,98	0,004	$\frac{dq}{dt} = 0,004(38,6-qt)^2$
HAC	0,99	0,002	$\frac{dq}{dt} = 0,002(47,8-qt)^2$

### 3.8.3 Análisis de la termodinámica del proceso

En los resultados que se muestran en la tabla 3.11 se observó que con el aumento de la temperatura se favorece el proceso de adsorción. Las capacidades de adsorción oscilan entre 37,81 y 47,31mg/g, el grado de remoción entre 15,28 y 20,25 %, siendo siempre mayores para el HAC. A partir de la relación entre el logaritmo de la constante de equilibrio (lnKe) del sistema y el inverso de la temperatura (gráficos 15 y 16) fueron evaluados los parámetros termodinámicos del sistema.

Tabla 3.11 Datos de la Termodinámica del proceso de adsorción.

temperatura (K)	SAC			HAC		
	Ce (mg/L)	Remoción de Ni(II) (%)	qe (mg/g)	Ce (mg/L)	Remoción de Ni(II) (%)	qe (mg/g)
298	..	....	...	...	...	...
308	13,29	15,28	41,25	8,48	17,50	37,81
318	9,93	16,83	45,45	5,70	18,79	40,59
328	8,45	17,52	47,31	2,54	20,25	43,75

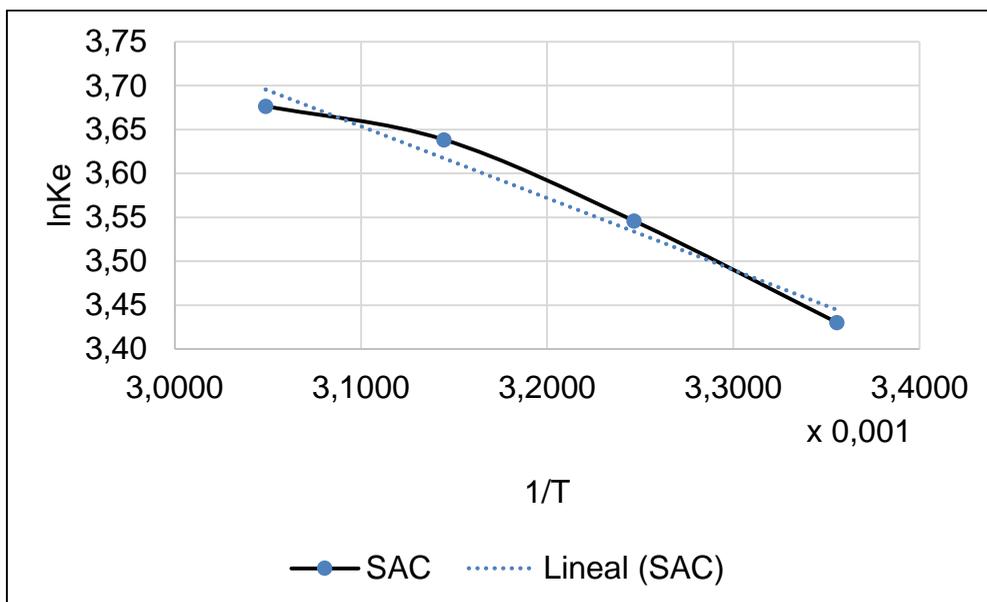


Gráfico 15 Representación de la Termodinámica del proceso para el SAC.

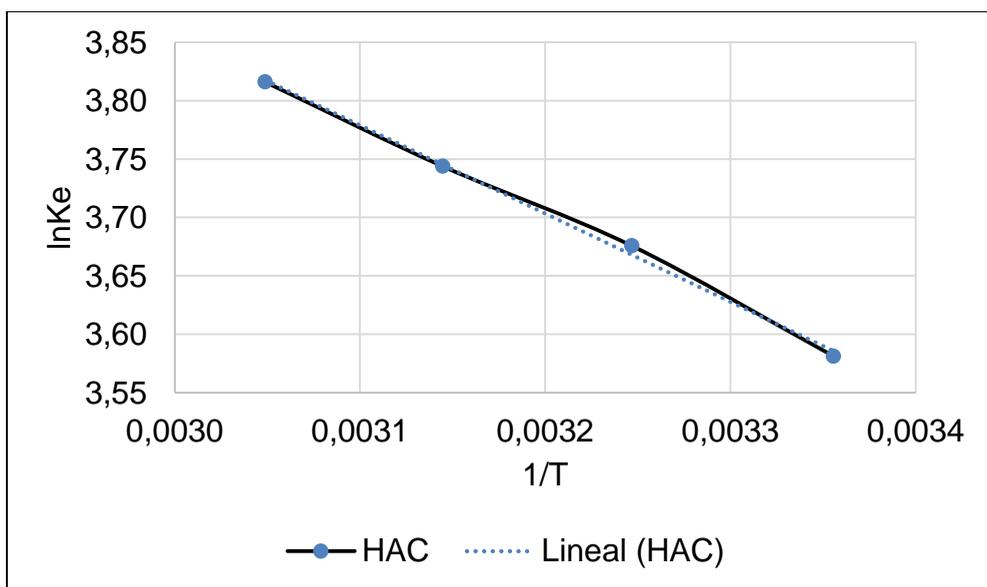


Gráfico 16 Representación de la Termodinámica del proceso para el HAC.

El coeficiente de regresión ( $R^2$ ) obtenido para la representación termodinámica con ambos carbones da como resultado valores superiores a 0,90, lo que indica que los parámetros termodinámicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ ) tienen gran veracidad. Los parámetros termodinámicos se calcularon utilizando el procedimiento descrito en el capítulo anterior, los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.12.

El proceso de adsorción del níquel (II) es endotérmico, ocurre con absorción de calor ( $\Delta H > 0$ ) y con aumento de la entropía del sistema. Al aumentar la temperatura la espontaneidad del proceso se ve favorecida y esta es mayor cuando se emplea el HAC como adsorbente.

Tabla 3.12 Resultados termodinámicos

	Parámetros termodinámicos						Modelo	R <sup>2</sup>
	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/molK)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)					
			298 K	308 K	318 K	328 K		
							$\ln Ke = -817,7 \frac{1}{T} + 6,2$	0,96
SAC	6,79	51,45	-8,534	-9,048	-9,563	-10,077		
HAC	6,28	50,90	-8,883	-9,392	-9,901	-10,410	$\ln Ke = -755,9 \frac{1}{T} + 6,1$	0,99

### 3.9 Valoración económica y ambiental

La región oriental cubana es productora de café y por tanto los residuos acumulados por el procesamiento y consumo del grano constituyen fuente de contaminación en las localidades donde se cosecha. La conversión de estos residuos en productos de valor agregado, en este caso carbón activado contribuye con el desarrollo de tecnologías más responsables y limpias, además si el mismo pudiera emplearse en la recuperación de especies metálicas presentes en licores residuales de la industria del níquel también ayudaría a minimizar el negativo impacto ambiental en la región de Moa debido a la explotación de los recursos minerales.

El presente trabajo demuestra que se pueden alcanzar capacidades de adsorción mayores del 40 mg/g de níquel (II), con pequeñas dosis de adsorbente (80 y 100 mg) para 100 mL de solución, siendo la relación sólido líquido necesaria de 0,08 y 0,1 g/L. Estos datos demuestran la potencial utilización de estos materiales adsorbentes en la remoción de la especie metálica estudiada.

### Conclusiones del capítulo 3

Los resultados que se muestran en este capítulo se obtuvieron aplicando el procedimiento descrito en el capítulo II y empleando el software Microsoft Excel como herramienta para el cálculo.

- Los carbones activados tienen un predominio de grupos básicos en su superficie, índice de yodo de 700,36 y 700,42 mg/g, pH en el punto de carga cero de 7,5 y 7,7 para el SAC y el HAC respectivamente. El contenido de humedad de ambos materiales adsorbentes se encuentra entre 12 – 14%, los compuestos volátiles del 6 – 8 %, las cenizas entre 9 – 13 % y el carbono fijo en el rango del 81 – 83 %.
- La mejor dosis de adsorbente al emplear el SAC fue de 80 mg y de 100 mg para el HAC, mientras que el mejor valor de pH de la solución para la remoción del níquel (II) para ambos carbones es de alrededor de 6 unidades.
- El proceso de adsorción del níquel (II) es favorable, tipo físico y de fuerte atracción entre el adsorbato y el adsorbente. Cuando se emplea el SAC puede ocurrir la formación de múltiples capas de adsorbato, mientras que al utilizar el HAC puede formar una monocapa.
- Del estudio termodinámico y cinético se obtuvo que para ambos carbones activados el proceso de adsorción es endotérmico, espontáneo, se favorece con el incremento de la temperatura y la velocidad de reacción es rápida pues el equilibrio se alcanza alrededor de una hora de contacto, ajustándose los datos cinéticos a un modelo de pseudo segundo orden con constantes de velocidad de reacción de 0,004 y 0,002 g/mg min para el SAC y el HAC respectivamente.

## CONCLUSIONES

Del estudio realizado en el presente trabajo sobre el empleo de carbones activados obtenidos a partir de residuales del procesamiento y consumo de la industria cafetalera como adsorbente de especies de níquel (II) se puede concluir que:

1. Los carbones activados tienen un predominio de grupos básicos en su superficie, índice de yodo de 700,36 y 700,42 mg/g, pH en el punto de carga cero de 7,5 y 7,7 para el SAC y el HAC respectivamente. El contenido de humedad de ambos materiales adsorbentes se encuentra entre 12 – 14 %, los compuestos volátiles del 6 – 8 %, las cenizas entre 9 – 13 % y el carbono fijo en el rango del 81 – 83 %.
2. La mejor dosis de adsorbente al emplear el SAC fue de 80 mg y de 100 mg para el HAC, mientras que el mejor valor de pH de la solución para la remoción del níquel (II) para ambos carbones es de alrededor de 6 unidades.
3. El proceso de adsorción del níquel (II) es favorable, tipo físico y de fuerte atracción entre el adsorbato y el adsorbente. Cuando se emplea el SAC puede ocurrir formando múltiples capas de adsorbato, mientras que al utilizar el HAC puede formar una monocapa. Del estudio termodinámico y cinético se obtuvo que para ambos carbones activados el proceso de adsorción es endotérmico, espontáneo, se favorece con el incremento de la temperatura y la velocidad de reacción es rápida pues el equilibrio se alcanza alrededor de una hora de contacto, ajustándose los datos cinéticos a un modelo de pseudo segundo orden con constantes de velocidad de reacción de 0,004 y 0,002 g/mg min para el SAC y el HAC respectivamente.

## RECOMENDACIONES

Algunos puntos sobre los que se recomienda tratar en investigaciones futuras son:

- Continuar evaluando el proceso de adsorción utilizando carbones activados procedentes de residuales del procesamiento y consumo del café para la adsorción de especies metálicas presentes en el licor residual.
- Estudiar las interacciones entre las variables que influyen en el proceso de adsorción (pH, dosis de adsorbente y temperatura) a través de un diseño de experimento factorial.

## Bibliografía

1. AHMAD M.A., RAHMAN N.K., Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbón, Chemical Engineering Journal 170 (2011) 154–161.
2. AHALYA N. & KANAMADI R.D., Removal of hexavalent chromium using coffee husk, Int. J. Environment and Pollution, Vol: 10 No: Y, XXXX (2008).
3. ATEHORTÚA E. A., GAVIRIA C. A., PEREZ S. J., “Recuperación de oro libre mediante su aglomeración con un agregado carbón-aceite.” Boletín de Ciencias de la Tierra [Documento online] 2006, no. 18, pp. 39-44. ISSN: 0120-3630. [ref. de 21 de octubre 2014]. Disponible en: [www.redalyc.org/articulo.oa?id=169517424005](http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169517424005)
4. ATKINS, P. W., "Physical Chemistry", Oxford University Press, 6th ed., 1998, ISBN 0-19-850101-3
5. BARRABEITG R. V., LANDAZURY S., FERNÁNDEZ J. A., “Aprovechamiento integral del licor de desecho de la fábrica “Comandante Pedro Sotto Alba”. Informe de rendición de cuenta sobre el tema de investigación. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1990.
6. BARRABEIT R. V., GUTIÉRREZ “Obtención de compuestos de cromo y aluminio en forma de hidróxidos”. Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1991.
7. BARRABIA E., SOSA M., BASSAS R., “Estudio preliminar de una variante de recuperación de valores metálicos a partir del licor ácido de la ECPSA”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1997.
8. BLANCO A. O., et. al. “Afectaciones causadas a la población por los residuales de la ECPSA - Moa Nickel S.A”. Poder Popular. Moa, 2002.
9. CHALKLEY M.E., “Deposición de colas en aguas profundas”. Trabajo presentado por Sherrit International Corporation a la Conferencia de Sinergia. Moa Nickel S.A., com. esc. Moa, 2000.

10. 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.
11. CONTRERAS J. et. al., "Capacidad adsorptiva del carbón activado preparado a partir del bagazo de la caña de azúcar para la adsorción de fenol, 2-clorofenol, 2-nitrofenol y 2,4-dimetilfenol". Ciencia [Documento online] 2008, vol.16, no.1, Maracaibo mar. ISSN 1315-2076. [ref. de 2 de octubre 2014].  
Diponible en:  
[http://www2.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1315-20762008000100016&lng=es&nrm=i](http://www2.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1315-20762008000100016&lng=es&nrm=i). Fecha: 02/10/2014.
12. CUETO R. F., "Tratamiento del licor residual de la ECPSA Moa - Nickel, SA.". Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2005.
13. DAIFULLAH A. A., YAKOUT M. S., ELREEFY A. S., "Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw." Journal of Hazardous Materials [Documento online] 2007, vol. 147, no. 1–2, pp. 633–643. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407001240>
14. ESCUDERO C., GABALDON C., MARZAL P., VILLAESCUSA I., Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes, Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 476–485.
15. FIFFE L., SANFELIZ M., SOSA M., "Influencia del pH y las concentraciones del agente precipitante sulfuro de sodio 0,1 y 1 mol /L, sobre la precipitación selectiva del licor residual en la ECPSA." Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1999.
16. FORTUNA G., CLEGER F., "Recuperación del hierro y manganeso en licores de desecho". Informe Técnico. Facultad de Ciencias Naturales. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1993.

17. GAFAROV R., LÓPEZ I., “Aplicación Industrial de la tecnología de lavado del mineral lixiviado en el licor de desecho WL”. Informe Técnico. Centro de Investigación y Proyecto de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1978.
18. GARCÍA A. N., “Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales.” [Documento online] Tesis en opción al grado científico de Doctor en Ciencias. Universidad de Oviedo, 2014. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: [http://digital.csic.es/bitstream/10261/103330/1/Tesis\\_Natalia%20Garc%C3%ADa%20Asenjo.pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/103330/1/Tesis_Natalia%20Garc%C3%ADa%20Asenjo.pdf)
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. GARCÍA R., LABADIÉ J., “Tratamiento de residuales de la ECPSA”. Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1989.
23. 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.
24. GARCÍA Y., SOSA M., “Influencia del pH y las concentraciones de los agentes precipitantes, sulfuro de sodio, hidróxido de amonio e hidrogenosulfuro de amonio, sobre la precipitación selectiva”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1998.

25. GARCÍA Y., SOSA M., “Precipitación del hidróxido de hierro (III) con hidróxido de amonio como agentes precipitantes, en la primera etapa, a un pH de 3,5 unidades”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1998.
26. 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.
27. GRANDA O., “Aprovechamiento de la serpentina niquelífera en la neutralización del WL.” Informe de Investigación. Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1986.
28. 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.
29. GUERRERO et. al., “Estudio preliminar del tratamiento del residual líquido (WL) de la empresa “Comandante Pedro Sotto Alba” Moa Nickel S.A. mediante el proceso de separación por membranas. Revista Tecnología Química, 2006, vol. XXVI, no. 2.
30. HO Y.S., MCKAY G., Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem. 34 (1999) 451–465.
31. KANDAH I. M., MEUNIER J.L., “Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes.” Journal of Hazardous Materials [Documento online] 2007, vol. 146, no. 1–2, pp. 283–288. [ref. de 13 de noviembre 2014]. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014762>  
Fecha: 02/10/2014
32. KASATKIN A. G., Operaciones Básicas y Aparatos en la Tecnología Química Tomo II, 1985.
33. 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.

34. LAGERGREN S., SVENSKA B.K., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Vetenskapsakad. Handle. 24 (1898) 1–39.
35. LANDAZURY S., “Proceso de tratamiento del licor WL con amoníaco”. Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1973.
36. 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.
37. LASSER et. al., “Eliminación del efecto nocivo de la acidez final del licor WL”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1973.
38. LEAL L., MARTÍN M., “Utilización de la serpentina como neutralizante del licor WL”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 1988.
39. MAGAÑA I. L., “Equilibrio de adsorción de cobalto y níquel a bajas concentraciones con carbón activado de conchas de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2011.
40. MASTRAPA, GONZÁLEZ A., SOSA M., “Consideraciones sobre la cinética de precipitación de los sulfuros de níquel y cobalto con hidrogenosulfuro de sodio.” Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2004.
41. MATOS T. R., HING C. R., “Aspectos fundamentales de la Química Física”. Tomo II. Primera reimpresión: Editorial Félix Varela, La Habana, 2010. ISBN 959-07-0226-0 Obra completa. ISBN 959-07-0254-6 Tomo II.
42. MIRANDA A., LABRADA A., SOSA M., “Influencia de la temperatura, velocidad de agitación y concentración del reactivo hidrogenosulfuro de sodio sobre la precipitación de los sulfuros metálicos. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2002.
43. MOBASHERPOUR I., SALAHI E., PAZOUKI M., Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano-crystalline calcium hydroxyapatite, J. Saudi Chem. Soc. 15 (2011) 105–112.

44. MORRELL A., "Desarrollo de una metodología para la descontaminación del WL y recuperación de algunos valores metálicos". Informe Técnico. Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, 1990.
45. MYERS D., "Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications". Second Edition. Copyright 1999 John Wiley & Sons. ISBNs: 0-471-33060-4 (Hardback); 0-471-23499-0 (Electronic).
46. NICÓ R. I., "Estudio preliminar de la adsorción de níquel y cobalto utilizando carbón vegetal de conchas de coco". Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2009.
47. NOA I. N., "Estudio preliminar de la adsorción de níquel utilizando carbón activado de conchas de coco". Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2010.
48. OLIVEIRA L.S., FRANCA A.S., ALVES T.M., ROCHA S.D., Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters, *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 507–512.
49. OQUENDO H. I., "Adsorción de Níquel y Cobalto en carbón activado de cascarón de coco". Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2010.
50. PÉREZ F., "Estudio cinético de la reacción de neutralización del licor WL con un pH igual a 4,5". Informe Técnico. Centro de Investigaciones y Proyectos de la Industria Minero Metalúrgica. La Habana, 1991.
51. QUEMAUC, CHOW, "Factibilidad de la neutralización del licor residual a altas temperaturas con serpentina tratada". Informe Técnico. Centro de investigaciones del Níquel. Moa, 1976.
52. REDDY D.H.K., SESHIAH K., REYDDY A.V.R., RAO M.M., WANG M.C., Biosorption of Pb<sup>+2</sup> from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetic studies, *J.Hazard. Mater.* 174 (2010) 831–838.
53. RODRÍGUEZ J. E., "Investigaciones básicas para la evaluación de la factibilidad de la disposición de las colas y el licor residual de la planta Pedro Sotto Alba

en mares profundos al NE de Moa. Resultados preliminares”. Trabajo presentado por CESIGMA, S.A. a la Conferencia de Sinergia. Moa Nickel S.A., com. esc., 2000.

54. LARA R. A., GONZÁLES M., “Química para Ingenieros.” Segunda Edición, 1975. Editorial Pueblo y Educación.
55. 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.
56. 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.
57. 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.
58. SOBOL et. al., “Utilización del licor WL al 60 % para el lavado de las colas del mineral laterítico”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1977.
59. SOBOL et. al., “Utilización del licor WL al 40 % para el lavado de las colas del mineral laterítico”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1978.
60. SOBOL et. al., “Utilización del licor WL al 20 % para el lavado de las colas del mineral limonítico”. Informe Técnico. Empresa Empleadora del Níquel. Moa, 1981.
61. SOSA M. M., “Regularidades físico químicas en la recuperación de las principales especies metálicas del licor residual de la empresa Comandante Pedro Sotto Alba, Moa Nickel. S.A.” Tesis en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2006.

- 62.SURI E., SOSA M., “Recuperación de cromo y aluminio en forma de sales dobles”. Informe Técnico. Instituto Superior Minero Metalúrgico. Moa, 2001.
- 63.TELLEZ G. G., “Adsorción de Níquel y Cobalto en carbón activado de cascarón de coco”. Tesis presentada en opción al título de ingeniero químico. Universidad de Oriente, 2010.
- 64.WANG C.C., JUANG L.C., LEE C.K., HSUA T.C., LEEB J.F., CHAOB H.P., Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite, *J.Colloid Interface Sci.* 280 (2004) 27–35.
- 65.YAHAYA E. M., ABUSTAN I., LATIFF M.F., BELLO O.B., AHMAD M.A., Fixed-bed Column Study for Cu (II) Removal from Aqueous Solutions using Rice Husk based Activated Carbon. *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS* Vol: 11 No: 01 (2011) 186.

Anexo 1. Factor de corrección para el índice de yodo

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