



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA PESQUERA Y DE ALIMENTOS**

JUL 2013



**PROYECTO DE INVESTIGACION**

"ADSORCIÓN DE COBRE(II) Y HIERRO(III) SOBRE  
CARBONES DE PEPAS DE NÍSPERO (*Mespilus communi*)  
ACTIVADOS CON  $H_3PO_4$ "

**GLORIA ANA DELGADILLO GAMBOA**



Resolución N° 738-2011-R ✓  
(01 de julio de 2011 al 30 de junio de 2013) ✓

CALLAO - PERU

2013

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por ser el amigo fiel que me protege y que nunca me falla.

A mis familiares y amigos que siempre me acompañan en buenos y malos momentos.

Un agradecimiento especial al Dr. Jesús Valencia, Decano de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia, por brindarme información bibliográfica especializada y por el apoyo en la determinación de las isothermas de adsorción de nitrógeno de los carbones activados.

Al Dr. Yvan Olórtiga por el apoyo para obtener algunos artículos científicos especializados y por los datos del efluente con el que se trabajó en este proyecto.

Lima, Junio 2013.



# ÍNDICE

CONTENIDO	Página
RESUMEN	4
I. INTRODUCCIÓN	5
1.1. Descripción y Análisis del Tema	6
1.2. Importancia y Justificación de la Investigación	8
1.3. Objetivos y Alcance de la Investigación	9
1.3.1. Objetivos generales	9
1.3.2. Objetivos Específicos	9
1.3.3. Alcance de la Investigación	10
II. MARCO TEÓRICO	11
2.1. Generalidades sobre metales pesados	11
2.2. Origen	11
2.3. Beneficios de los metales pesados para la salud	12
2.4. Toxicidad de metales pesados	13
2.5. El cobre: características, origen y usos	13
2.5.1. Toxicidad del cobre	14
2.6. El hierro: características, origen y usos	15
2.6.1. Toxicidad del hierro	16
2.7. Métodos de remoción de Cu(II) y Fe(III)	16
2.8. El carbón activado	17
2.8.1. Estructura	18
2.8.2. Propiedades químicas	18
2.9. Preparación de carbones activados	20
2.9.1. Precursor: pepa de nispero	20
2.9.2. Métodos de preparación	21
2.10. Sistemas sólido-líquido: Isotermas de adsorción	22
III. MATERIALES Y MÉTODOS	27
3.1. Materiales	27
3.2. Métodos	28
	2

3.2.1. Diseño del experimento	28
3.2.2. Curvas de calibración	29
3.2.3. Ensayos de adsorción	29
3.2.4. Estudios de las condiciones de adsorción	31
3.2.5. Estudios cinéticos y modelamiento	32
3.2.6. Ensayos de desorción	34
3.2.7. Ensayos de adsorción con un efluente industrial	35
<b>IV. RESULTADOS</b>	<b>37</b>
4.1. Ensayos de adsorción	37
4.2. Estudios de las condiciones de adsorción, estudios cinéticos y modelamiento	38
4.3. Correlación de los datos experimentales con los modelos de isothermas	43
4.4. Ensayos de desorción	45
4.5. Ensayos de adsorción con un efluente industrial	46
<b>V. DISCUSIÓN</b>	<b>47</b>
5.1. Ensayos de adsorción	47
5.1.1. Estudios de las condiciones de adsorción, estudios cinéticos y modelamiento	48
5.2. Correlación de los datos experimentales con los modelos de isothermas	52
5.3. Ensayos de desorción	53
5.4. Ensayos de adsorción con un efluente industrial	54
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	<b>57</b>
<b>VII. REFERENCIALES</b>	<b>60</b>
<b>VIII. APÉNDICE</b>	<b>60</b>
8.1. Curvas de calibración de cobre y hierro	60
8.2. Cálculos de las capacidades de adsorción	60
8.2.1. Ejemplo de cálculo con el CANF0,94-400 y adsorción de Cu	60
<b>IX. ANEXOS</b>	<b>65</b>
9.1. Características físico-químicas de los CAs	65

## RESUMEN

Se realizaron ensayos de adsorción de Cu(II) y Fe(III) con los carbones activados (CAs) con  $H_3PO_4$  obtenidos de pepas de nispero de palo; *Mespilus communi*, que en nuestros trabajos previos fueron caracterizados. Los CAs tuvieron buenas capacidades de adsorción de estos iones, presentando una mayor capacidad para el primero. Con el CA NF0,94-400 se logró 95,7% de Cu(II) y 48,5% de Fe(III) de remoción desde  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  y  $136,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  de Cu(II) y  $57,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  de Fe(III) desde  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Las condiciones de preparación de los CAs y básicamente la TA, y las características físico-químicas de los CAs influyeron en la adsorción. Los carbones con mayor cantidad de: microporos, cenizas y grupos ácidos, presentaron mejores capacidades de adsorción. De los estudios cinéticos se determinó que el proceso de adsorción es muy rápido dentro de 1 h, y el equilibrio se logra en 6 h. Valores bajos de pH no favorecen la adsorción sobre todo de Cu(II). Los valores más altos de adsorción se obtuvieron a un pH de 5,0 para este ion y a pH de 6,0 para el Fe(III); del análisis, el proceso de adsorción ocurre probablemente por un proceso de intercambio iónico. El incremento de la masa de CA provoca un aumento de la adsorción hasta un valor máximo a  $0,1 \text{ g CA}/100 \text{ mL}$ . Los datos cinéticos ajustaron bien con el modelo de pseudo segundo orden, indicando que ocurre una quimisorción. En el caso del Fe(III), los datos además tuvieron cierto ajuste con los modelos de pseudo primer orden y difusión intraparticular que evidencia la contribución de la fisorción y del transporte de masa. La isoterma de adsorción de Cu(II) corresponde al tipo H, subgrupo 2 según la clasificación de Giles y se caracteriza por una alta afinidad entre el adsorbato y el CA, mostrando una elevada capacidad de adsorción desde estados iniciales y, para el Fe(III), corresponde al tipo L, subgrupo 2 y se asemeja al tipo I según la clasificación de la IUPAC o de Langmuir, que indica proceso de adsorción en materiales microporosos como el CANF0,94-400. Los datos tuvieron un buen ajuste con el modelo de Langmuir. De los ensayos de desorción se estableció que el proceso de adsorción ocurre por intercambio iónico. El CA NF0,94-400 removió  $117,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$  de Cu y  $165,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$  de Fe del efluente, y se demostró que es un buen adsorbente de metales.

## I. INTRODUCCIÓN

El problema de la contaminación del agua en el Perú es crítico; debido a que las poblaciones están asentadas cada vez con más frecuencia dentro del área de influencia de actividades productivas como la minería. Aunque existen otras actividades contaminantes como la petroquímica y la textil; el Perú es un país minero por sus ingentes recursos minerales, y la actividad minera está asociada al desarrollo económico. Sin embargo; una consecuencia directa de esta actividad, es la presencia de metales pesados sobre los límites máximos permisibles en el agua de las cuencas en donde están las mineras y; las aguas que fluyen hacia las partes bajas de las cuencas. Estos metales llegan al hombre a través de la cadena trófica, ya que se han encontrado en vísceras de peces como las truchas.

Por las razones expuestas, actualmente dentro de las líneas prioritarias de investigación se encuentra la descontaminación del agua mediante técnicas eficientes con el uso de nuevos materiales. De los diversos métodos para la remoción de metales pesados, el de adsorción mediante carbón activado (CA) posee entre otras ventajas, la posibilidad de recuperar los metales y por ende la regeneración del carbón.

En el contexto anterior, las investigaciones sobre remoción de metales pesados con CAs obtenidos a partir de materiales económicos, tienen un interés relevante como una alternativa para solucionar este problema ambiental.

En este Proyecto se continúa con la investigación sobre las aplicaciones de los CAs preparados a partir de pepa de níspero activados con  $H_3PO_4$  (*Mespilus communi*), que en nuestros trabajos previos ha mostrado ser un buen adsorbente de moléculas orgánicas como fenol y azul de metileno y metales como cadmio, debido a sus propiedades fisicoquímicas. Se enfocará en determinar la influencia de las condiciones de preparación de los carbones como relación de impregnación y temperatura de activación y los parámetros de adsorción: tiempo, pH de la solución, relación masa de carbón/volumen de la solución sobre su capacidad de adsorción de Cu(II) y Fe(III).



## 1.1. Descripción y análisis del tema

El mundo de hoy enfrenta problemas álgidos de contaminación ambiental que está provocando perturbaciones a nuestro hábitat y entorno, como la destrucción de la capa de ozono, el derretimiento de glaciares y la contaminación de las aguas por el vertido de efluentes industriales y domésticos con una gran carga de contaminantes.

De esa forma en el agua se puede dar la existencia de metales pesados tóxicos como: Manganeso, Plomo, Zinc, Cadmio, Cobre, Hierro, Aluminio y Níquel, entre otros. Este tipo de contaminación constituye uno de los problemas ambientales más importantes en nuestro medio; debido a la intensa actividad minera, textil y petrolera que se desarrolla en nuestro país.

No obstante que determinados metales son necesarios en pequeñas cantidades, en el orden de  $\mu\text{g}$  /litro, para que algunos organismos vivos mantengan actividad biológica; si la concentración de los metales alcanza el orden de ppm se podrían tornar en tóxicos, por su tendencia a impedir la acción enzimática en forma irreversible [Yunus *et al.* 2007]. Uno de los metales de importancia biológica en el proceso de fotosíntesis de las plantas, es el cobre; que además contribuye en la formación de los huesos y en la síntesis de la hemoglobina en los seres humanos. Sin embargo; la ingestión de niveles altos de cobre puede producir náusea, vómitos y diarrea y; concentraciones muy altas de cobre pueden dañar el hígado, los riñones y causar la muerte.

Otro metal es el hierro, que cuando se encuentra disuelto en agua, el oxígeno oxida el ión ferroso Fe(II) a ión férrico Fe(III). La presencia de hierro en el agua es de importancia relevante, porque aun en pequeñas cantidades ocasionan inconvenientes para el uso cotidiano e industrial como por ejemplo; sabor metálico que confiere al agua y, una vez que el hierro es oxidado, el agua muestra un color café que incluso mancha la ropa. Por otro lado, al estado férrico produce sedimento en las tuberías de agua que favorece el desarrollo de las bacterias de hierro; éstas proliferan en las tuberías al extremo que obstruyen el flujo de agua [Castañeda, 2004].



La ingestión de grandes cantidades de hierro desemboca en su depósito en los tejidos y en la modificación de los mecanismos normales de regulación; y éstos, no actúan en forma efectiva causando deterioro de los tejidos. Además, la ingesta continua de alimentos cocidos en utensilios de hierro ha ocasionado casos de hemocromatosis.

La adsorción es un método muy importante para la remoción de contaminantes y el carbón activado es un producto de aplicación intensa y versátil en numerosos procesos industriales. La adsorción de metales tóxicos, presentes en bajas concentraciones en aguas contaminadas, empleando CAs ha evidenciado que es un proceso eficiente para el tratamiento de las mismas en gran escala, y ha sido especialmente recomendado por organismos internacionales [Cooney, 1999; U.S.EPA, 2000]. Como consecuencia, hay un interés creciente por estudiar la remoción de metales tóxicos de aguas contaminadas a partir de nuevos precursores, económicos, renovables y disponibles y que hayan sido desarrollados con un buen método de activación. En este contexto, el proceso de activación química con ácido fosfórico como agente activante presenta varias ventajas comparativas respecto al método de activación "física". Permite obtener buenos rendimientos e involucra el uso de menores temperaturas de activación, reduciendo así el consumo energético y es posible recuperar el ácido mediante extracción multi-etapas [Patrick, 1995].

Investigaciones previas [Delgadillo, 2007; Delgadillo y Sun, 2009; Delgadillo, 2009; Delgadillo, 2011] han demostrado que el CA de níspero de palo tiene buenas propiedades adsorbentes de iones y moléculas pequeñas (p. e. hacia cadmio y fenol) y medianas (azul de metileno); por lo que se hace necesario ampliar su estudio hacia el estudio de su aplicación para adsorción de iones de metales pesados. El objetivo de este trabajo es estudiar el proceso de adsorción de los iones Cu(II) y Fe(III) sobre carbones de pepas de níspero de palo (*Mespifus communi*) activados a con  $H_3PO_4$  y determinar los parámetros que influyen en dicho proceso, así como los fenómenos que están involucrados a través de la cinética y el modelamiento. Finalmente realizar ensayos con un efluente industrial.



## 1.2. Importancia y justificación de la investigación

Es imprescindible que los CAs desarrollados sean caracterizados y se ensayen en procesos de adsorción, particularmente cuando el objetivo es usarlo en tratamiento de efluentes que contengan diversos contaminantes. Así, la importancia de esta investigación radica en que con el estudio de la determinación de la capacidad de adsorción de iones metálicos Cu(II) y Fe(III), de los CAs preparados de un precursor económico y disponible y por un método adecuado como es la activación con  $H_3PO_4$ ; se contribuirá a la solución de un problema de contaminación ambiental que aqueja a nuestro país.

En este contexto, habiendo investigado la preparación de CAs por método químico a partir de pepa de níspero especies *Mespilus germanica* y *Mespilus communi*, muy similares; considerados subproductos de la producción de conservas; y probado su capacidad de adsorción con cadmio, fenol y azul de metileno, se hace necesario ampliar su estudio respecto a procesos de adsorción con otros iones metálicos como Cu(II) y Fe(III). Por tanto, se justifica la investigación porque cada proceso de adsorción es específico y se necesita establecer con precisión los parámetros que influyen en dicho proceso y los fenómenos involucrados. Además se usarán carbones caracterizados tanto física como químicamente, que coadyuvará a un mejor entendimiento de sus propiedades adsorbentes.

Por otro lado, el estudio de CAs es un área fascinante y obligado dada su intensa aplicación en la solución de problemas medioambientales y, en otros campos, por sus características como; elevada superficie específica, distribución polimodal de tamaños de poros, estructura porosa en forma de rendija y por su capacidad de presentar diferentes tipos de naturaleza química en su superficie.

El aporte técnico fundamentalmente consiste en la definición de parámetros de adsorción e identificación del CA con mejores capacidades de adsorción de los adsorbatos: Cu (II) y Fe (III), lo que facilitará su aplicación en un efluente real. Los estudios cinéticos y modelos de adsorción contribuirán al conocimiento de los fenómenos que estén implicados en el proceso de adsorción. Los estudios de desorción permitirán saber el grado de recuperación de los metales.



Es necesario indicar que se tendrá que buscar el apoyo de otras universidades en cuanto a infraestructura y equipos para culminar con éxito este trabajo, debido a que nuestra Facultad no cuenta con muchos de los equipos necesarios en esta investigación, como: equipo de absorción atómica para medir la cantidad adsorbida de metal, agitadores magnéticos en serie para los ensayos de adsorción y desorción, etc.

### **1.3. Objetivos y alcance de la investigación**

#### **1.3.1. Objetivo General**

Evaluar la capacidad de adsorción de carbones de pepas de níspero activados con  $H_3PO_4$  a diferentes condiciones de activación (tres relaciones de impregnación y tres temperaturas de activación) y evaluar la influencia en la capacidad de adsorción cobre (II) y hierro (III), de los mismos.

#### **1.3.2. Objetivos Específicos**

- Realizar ensayos de la capacidad de adsorción de dos carbones activados selectos con soluciones estándar de cobre (II) y hierro (III) observando la influencia de los parámetros:
  - a) Tiempo
  - b) pH de la solución
  - c) Relación masa de carbón/volumen de la solución
- Con los parámetros anteriores definidos ensayar todas las muestras de carbones activados (total 9 muestras) en la adsorción de cobre (II) y hierro (III).
- Determinar las isotermas de adsorción de cobre (II) y hierro (III) con soluciones estándar de concentraciones iniciales de 50, 100, 200, 300, 400 y 500  $mg_{metal}L^{-1}_{solución}$ , con el carbón que resulte con la mejor capacidad de adsorción en los ensayos anteriores.
- Modelar el proceso de adsorción mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin.
- Estudiar la cinética del proceso de adsorción de acuerdo a los modelos de pseudo primer orden,

pseudo segundo orden y de difusión intraparticular.

- Realizar estudios de desorción.
- Realizar ensayos de adsorción con un efluente real.

### **1.3.3. Alcance de la investigación**

El trabajo que se desarrollará corresponde al tipo de investigación aplicada dentro del campo de la Ingeniería química y afines, en las áreas de: Nanotecnología y Ciencia de los materiales y Medio Ambiente; pues requiere del conocimiento de diversas materias: química fina, física, análisis instrumental, diseño de reactores, matemática, etc. y el sector que se verá beneficiado es el industrial.



## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Generalidades sobre metales pesados

Los metales en general se definen en base a sus propiedades físicas como elementos que tienen brillo metálico, que son maleables y dúctiles y considerados buenos conductores de la electricidad. Desde el punto de vista químico, son elementos que pierden fácilmente electrones y se pueden convertir en cationes y forman óxidos básicos.

Por otro lado, los metales pesados se han definidos en base a diversos criterios como su densidad (gravedad específica), peso atómico, toxicidad, entre otros; que han sido consideradas imprecisas [10]. De acuerdo al primer criterio, según una de varias definiciones, los metales pesados son elementos químicos con una gravedad específica al menos 5 veces mayor a la del agua, cuya densidad es 1 a 4 °C (39 °F). De acuerdo a esta definición, algunos metales tóxicos más comunes son: arsénico (5,7); cadmio (8,65); cobre (8,96); hierro (7,9); plomo (11,34); y mercurio (13,546).

### 2.2. Origen

Los metales están presentes en la corteza terrestre o en el interior de ella, así como en las aguas subterráneas y superficiales y en el aire; como consecuencia de procesos naturales o por actividades antropogénicas. Estas últimas, son causantes del aumento de la presencia de metales en el medio ambiente.

En el Perú, gracias a la diversidad geográfica, geológica, política y etno-cultural; existe una pluralidad de actividades económicas tanto formales e informales; minera, siderúrgica, metalurgia, hidrocarburos, pesquería, agricultura, entre otras que producen contaminación. El origen de esta además de estar asociada a los metales pesados, generados en la industria minero-metalúrgica (plomo, mercurio y cadmio, arsénico, etc.); está relacionada a los insumos químicos empleados como hidrocarburos, plaguicidas, aluminio, magnesio, hierro, cobre, cianuro, dióxido de azufre, ácido sulfúrico, compuestos orgánicos persistentes, entre otros [11].

Por otro lado, la naturaleza y concentración de los metales pesados en los efluentes líquidos provenientes de las diversas industrias, depende de varios factores como el proceso productivo y la etapa en que se producen los residuos. En la Tabla 1 se muestra los distintos metales pesados que se encuentran con frecuencia en los efluentes de diferentes industrias [12].

Tabla 1. Metales pesados presentes en efluentes industriales [12]

	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Hg	Pb	Cd	Cr	As	Al	Sn	Sb
Refinerías de petróleo	X		X		X		X		X	X			
Pulpa y papel			X	X	X	X	X		X				
Textiles	X	X	X	X	X		X	X	X				
Metalúrgicas	X		X		X		X	X	X	X			X
Químicos orgánicos	X		X			X	X	X	X	X	X	X	
Químicos inorgánicos	X		X			X	X	X	X	X	X		
Plásticos	X												
Curtiembres									X				
Mineras		X		X		X	X	X		X			
Drenaje ácido de minas	X	X	X	X							X		
Galvanoplastia		X	X	X	X		X		X				

### 2.3. Beneficios de los metales pesados para la salud

Ciertos metales pesados, en pequeñas cantidades, son nutricionalmente esenciales para una vida saludable. Algunos de esos son oligoelementos (p. e. hierro, cobre, manganeso, y zinc). Estos elementos, o alguna forma de ellos, están presentes de forma natural en los alimentos, frutas y verduras y en productos multivitamínicos comerciales. Algunos metales tienen aplicaciones médicas p.e. galio en procedimientos radiológicos, cromo en mezclas de nutrición parenteral y plomo como protector de radiación en los equipos de rayos X. Además, los metales pesados tienen aplicaciones industriales como la producción de pesticidas, baterías, aleaciones, piezas metálicas galvanizadas, colorantes textiles, acero, y otras. Muchos de estos productos se encuentran en nuestros hogares y

contribuyen a mejorar la calidad de vida cuando su uso es correcto [13].

#### **2.4. Toxicidad de metales pesados**

La contaminación que se origina por la presencia de metales pesados es, actualmente, uno de los problemas ambientales más graves, siendo las actividades del hombre las que generan anualmente una gran cantidad de metales pesados en la corteza terrestre (excluyendo a la atmósfera). Por otro lado, la toxicidad total anual de los metales movilizados por actividades antrópicas es superior a aquella causada por los residuos radiactivos y orgánicos generados cada año [14]. Numerosas especies metálicas son identificadas como perjudiciales para la salud y están en la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U. S. EPA) [15] como el mercurio, cromo, níquel, cadmio, cobre entre otros. Además de la gran preocupación ambiental, la ocurrencia de metales pesados en efluentes provoca grandes pérdidas de materias primas. Los metales pesados no son degradables o destruibles.

Una pequeña cantidad de metales pesados ingresa a nuestros cuerpos a través de los alimentos, el agua potable y el aire. Los metales pesados pueden entrar en el suministro de agua por los desechos industriales y de consumo. Incluso, la lluvia ácida puede destruir los suelos y provocar la liberación de metales pesados en los arroyos, lagos, ríos y aguas subterráneas.

Los metales pesados en concentraciones elevadas pueden producir intoxicación y constituyen un peligro porque tienden a bioacumularse; es decir, aumentan su concentración en un organismo biológico con el tiempo con referencia a la concentración del mismo en el medio ambiente. Los compuestos se acumulan en los seres vivos, en cualquier momento de la exposición y se almacenan más rápido de lo que se descomponen (metabolizan) o excretan [13].

#### **2.5. El cobre: características, origen y usos**

El cobre es un metal de transición y no ferroso. Su utilidad se debe a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como a sus propiedades eléctricas y su abundancia; por



ello fue uno de los primeros metales usados por el hombre. En la Tabla 2 se muestran las propiedades más importantes del cobre.

Tabla 2. Propiedades del cobre [16].

Número atómico	Masa atómica (g/mol)	Densidad (g/ml)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
29	63,54	8,96	8,96	1083

El cobre es uno de los metales que se puede obtener en el estado más puro de los sulfuros minerales como la calcocita, covelita, entre otros. Es algo duro, muy tenaz y resistente al desgaste. Su conductividad térmica y eléctrica son elevadas y su fuerza está acompañada de una alta ductibilidad. Posee poca actividad química y se combina en alguno de sus estados de valencia: 2+ (cúprico) que es la más común y domina la química acuosa del cobre y, 1+ (cuproso), también frecuente.

De los numerosos compuestos de cobre, sólo unos pocos se producen en gran escala industrial; y es el sulfato de cobre(II) pentahidratado o azul de vitriolo,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , el más importante. Las aplicaciones más intensas de los compuestos de cobre son en agricultura, en especial como fungicidas e insecticidas; como preservantes de madera, telas, redes de pesca; como pigmentos; en soluciones galvanoplásticas; en celdas primarias; en teñidos como mordientes, y como catalizadores [16].

El cobre es el tercer metal con mayor demanda en el mundo; lo cual constituye una oportunidad para que impulsado por los diversos proyectos mineros el Perú, que ahora ocupa el tercer lugar en producción de cobre, se convierta en el primer productor desplazando a Chile [17].

### 2.5.1. Toxicidad del cobre

El cobre está presente como trazas en aguas naturales y normalmente ocurre en el agua potable de tuberías de cobre, también proviene de los aditivos usados en el control del crecimiento de algas. Es tóxico en concentraciones superiores a  $100 \text{ mgL}^{-1}$ . En Suecia el límite máximo permisible para agua potable es  $0,05 \text{ mgL}^{-1}$ ; mientras que en el Perú es de  $2 \text{ mgL}^{-1}$  para aguas que pueden ser potabilizadas por desinfección [15, 18].



La ingestión excesiva de cobre causa problemas de salud siendo la enfermedad de Wilson una de las más conocidas; y es una enfermedad hepática poco común y hereditaria que ocasiona lesiones hepáticas, además de dañar el sistema nervioso [13].

## 2.6. El hierro: características, origen y usos

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5%). Es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y magnético. En la Tabla 3 se presentan las propiedades más importantes del hierro [16].

Tabla 3. Propiedades del hierro [16].

Número atómico	Masa atómica (g/mol)	Densidad (g/ml)	Punto de ebullición (°C)	Punto de fusión (°C)
26	55,85	7,86	3000	1536

Este metal es un buen agente reductor y, dependiendo de las condiciones, se puede oxidar hasta el estado 2+, 3+ ó 6+. El ion ferroso, hierro(II), o el ion férrico, hierro(III), se encuentran en la mayoría de los compuestos como una unidad distinta. El ion férrico, debido a su elevada carga (3+) y su tamaño pequeño, tiende a capturar aniones.

Son dos los minerales principales de hierro: hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y la limonita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . El hierro, además se encuentra en otros minerales y está presente en las aguas freáticas y en la hemoglobina de la sangre. Por otro lado, el hierro se encuentra en el agua subterránea en cantidades que van de 0,01 a 10  $\text{mgL}^{-1}$  y en agua de pozos. Puede presentarse como bicarbonato ferroso soluble; como partículas suspendidas de hierro férrico, o unido a compuestos orgánicos solubles. El agua que contiene hierro disuelto inicialmente es clara, y luego de cierto tiempo se torna de color café por acción del aire; que oxida el ion ferroso a férrico transformado en hidróxido,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [2].

El hierro se usa principalmente para fabricar aceros estructurales y, hierro fundido y forjado.

Otras aplicaciones del hierro y de sus compuestos son la fabricación de imanes, tintes (tintas, papel para heliográficas, pigmentos pulidores) y abrasivos.

En el Perú la empresa Shougang Hierro Perú S.A.A. ubicada en Ica es la que se dedica a la explotación de hierro que en el año 2011 totalizaron 9.464.036 TM de hierro en ventas [19].

### **2.6.1. Toxicidad del hierro**

El hierro puede causar conjuntivitis, coriorretinitis, y retinitis si contacta con los tejidos y permanece en ellos. La inhalación constante de elevadas concentraciones de vapores o polvos de óxido de hierro puede causar el desarrollo de una neumoconiosis benigna, denominada sideriosis, que es observable como una modificación en los rayos X. No obstante, la inhalación de concentraciones excesivas de óxido de hierro puede incrementar el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón.

El hierro (III)-O-arsenito, pentahidratado puede ser peligroso para el medio ambiente; se debe prestar especial atención a las plantas, el aire y el agua. Se recomienda encarecidamente que no se permita que el producto entre en el medio ambiente porque persiste en éste [16].

El contenido de hierro en agua se debe controlar por todos los inconvenientes que causa y en el Perú el LMP es de  $0,3 \text{ mgL}^{-1}$  de hierro para aguas que pueden ser potabilizadas por desinfección [18].

### **2.7. Métodos de remoción de Cu(II) y Fe(III)**

Una variedad de métodos se aplican eficazmente en la remoción de metales pesados presentes en soluciones acuosas ácidas o alcalinas, entre éstos están: cementación, intercambio iónico (resinas), precipitación química y sedimentación, extracción con solvente, deposición electroquímica y adsorción. La precipitación química y sedimentación es el método aplicado con más frecuencia para la remoción de metales en solución acuosa; no obstante, la efectividad de esta técnica tiene una fuerte dependencia de la composición y naturaleza de los contaminantes presentes en las aguas residuales [12]. Se pueden aplicar otras tecnologías para la remoción de metales dependiendo del estado de oxidación como; filtración con arena sílica y cartuchos, filtración con membranas y con arena verde manganeso [2].

Algunas de estas tecnologías no se pueden aplicar en todos los casos, ya que presentan

problemas como: baja eficiencia para remover una serie de contaminantes, generación de residuos, dificultad para operar en condiciones óptimas cuando hay diferentes metales en solución y necesidad de pre-tratamiento.

La adsorción con carbón activado obtenido a partir de diversos precursores, es una técnica muy difundida y versátil; con intensa aplicación en la remoción de metales pesados presentes en los efluentes de diversos procesos industriales.

El fenómeno por el cual las moléculas incrementan su concentración en la región interfacial entre la solución y la superficie de un sólido, se conoce como adsorción. Si la adsorción ocurre para una o varias especies iónicas junto a la desorción simultánea de una cantidad equivalente de especies iónicas, el fenómeno se conoce como intercambio iónico [12]. En la Fig. 1 se representa la adsorción y el intercambio iónico.



Fig. 1. Representación esquemática de los procesos de adsorción e intercambio iónico. [Adaptada de Agouborde, L. 2008].

## 2.8. El carbón activado

El CA es un material único dotado de una gran capacidad de adsorción de una variedad de compuestos tanto en fase gas como en fase líquida. Actualmente, su empleo ocupa un lugar primordial en la descontaminación debido a su eficacia al aplicarse en diversos procesos; lo que ha motivado el aumento de su demanda y por ende su producción se va incrementando [20].

### 2.8.1. Estructura

El CA tiene como base al carbono y su característica principal es su elevada porosidad desarrollada en la etapa de activación. Esta porosidad o textura y sus propiedades químicas tienen fuerte dependencia de la materia prima (precursor) y del proceso de preparación, lo cual permite obtener carbones de características muy variadas y en consecuencia para diversas aplicaciones [21]. La microestructura del CA constituida por un conjunto irregular de láminas de grafeno, ordenadas en forma aleatoria y los espacios entre las láminas constituyen la porosidad, que esencialmente corresponde a los microporos.

El CA presenta un amplio rango de tamaños de poros que comprende a los macroporos ( $> 50$  nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm) y microporos ( $< 1$  nm) [Fig. 2].



Fig. 2. Representación de los tipos de poros en un carbón activado [Tomada de Strand G. 2001].

### 2.8.2. Propiedades químicas

Además de su textura, la naturaleza química de un CA define sus propiedades adsorbentes, pues en la superficie del carbón están presentes una serie de grupos funcionales que fundamentalmente son oxigenados y nitrogenados que determinan dicha naturaleza.

Estos grupos funcionales se forman en los procesos de activación cuando los radicales libres de la

superficie del carbón interactúan con átomos de O (oxidación) y N, provenientes del precursor o de la atmósfera. Otros componentes menos frecuentes presentes en el CA son: halógenos, fósforo, azufre, potasio y calcio [23].

En la Fig. 3 se muestran los grupos funcionales ácidos más frecuentes en la superficie de un CA, los cuales junto a los electrones  $\pi$  deslocalizados de los anillos aromáticos son responsables de la reactividad química superficial del carbón; asociada a su capacidad de adsorción e hidrofobicidad lo que facilita su aplicación para adsorber preferentemente moléculas apolares de soluciones [21].

Es posible introducir grupos funcionales en la superficie del CA durante el proceso de preparación, como: hidroxilo, carbonilo y carboxilo para convertirlo en hidrófilo.

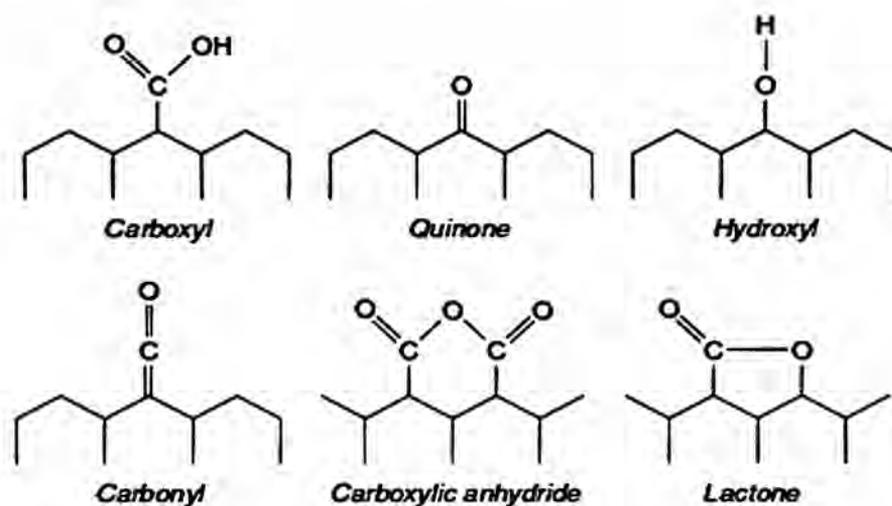


Fig. 3. Esquematización simplificada de algunos grupos superficiales ácidos sobre el carbón activado. Esos grupos están enlazados a anillos aromáticos. [Tomada de YANG, R. T. 2003].

En la Fig. 4 se esquematizan algunos grupos básicos frecuentes en un carbón activado [24].

De lo anterior se puede deducir que el CA tiene carácter anfótero. Muchos investigadores intentan elucidar el mecanismo por el cual un CA puede tener carácter ácido o básico. En medio básico los grupos carboxilo, hidroxilo y lactona se comportan como ácidos. La cantidad y tipo de grupos superficiales determinan el carácter básico o ácido del CA. Mientras que la forma y el comportamiento que adopten estos grupos, que pueden interactuar entre ellos, estará afectado además por el pH de la

solución en el proceso de adsorción [23].

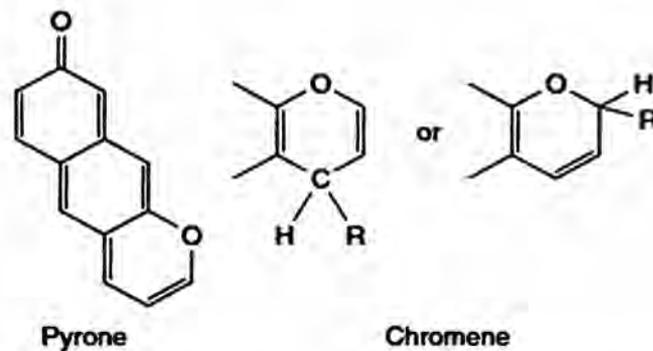


Fig. 4. Esquematzación de posibles grupos superficiales básicos sobre el carbón activado. [Tomada de YANG, R. T. 2003].

## 2.9. Preparación de carbones activados

Cualquier material orgánico que tiene elevado contenido de carbono se puede transformar en CA. No obstante; un precursor apropiado debe tener: buena disponibilidad, bajo costo y bajo contenido en cenizas y producir un carbón con elevada capacidad de adsorción. Diversos estudios han mostrado que los residuos agrícolas lignocelulósicos son buenos precursores de CA, porque poseen características apropiadas. Sin embargo; el proceso óptimo de obtención de un CA de características específicas aun es complicado.

### 2.9.1. Precursor: pepa de nispero

Una composición típica de materiales lignocelulósicos es aproximadamente; 48% C, 6% H y 45% O, y bajo contenido de cenizas [25]. En el caso de la pepa de nispero, su estructura es similar a la de una madera dura. Según Jagtoyen y Derbyshire, la madera es un material complejo compuesto por microfibrillas cristalinas de celulosa, con diámetro de 2-5 mm. La matriz entre esas microfibrillas es mayormente hemicelulosa, y la lignina aporta el material de fortalecimiento para solidificar las paredes celulares circundantes. Los rangos del contenido de biopolímeros en maderas duras son: 42-50% de celulosa, 19-25% de hemicelulosa y 15-25% de lignina [26].

## 2.9.2. Métodos de preparación

Las propiedades del CA además de su textura y química superficial, dependen de la naturaleza del precursor y del método empleado en su activación. Previo a la elección del método de preparación, debe definirse las características deseables del CA, sus aplicaciones y los factores económicos. Existen dos métodos de activación de carbones: física y química.

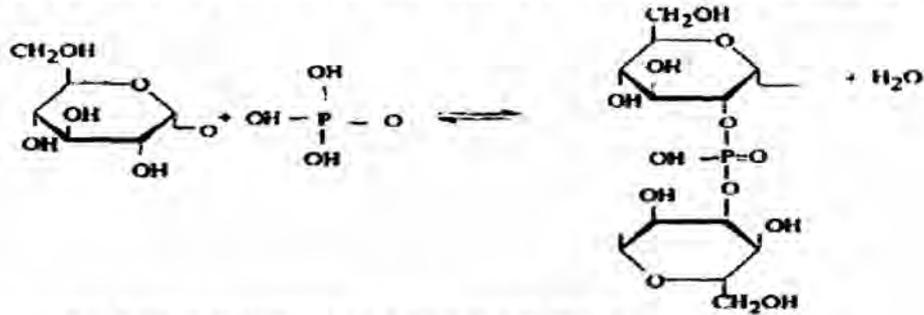
*Activación física o térmica*, se produce por la reacción del agente oxidante con el carbono del material precursor, en dos etapas: carbonización del precursor en atmósfera inerte a temperaturas del orden de los 800 °C para generar el *char* por eliminación de sustancias volátiles y, activación del *char*, mediante gasificación controlada con un agente oxidante suave como vapor de agua o CO<sub>2</sub>, y temperaturas entre 800 y 1100 °C. En esta etapa, el oxidante reacciona con los átomos de carbono del *char* quemando selectivamente y formando poros en su estructura, en forma progresiva. De esta forma, la porosidad se desarrolla hasta transformar el *char* en un CA [27].

*Activación química*, a diferencia de la activación física la carbonización y activación tienen lugar en una sola etapa, en presencia de un agente químico que permite usar menores temperaturas a las requeridas en la activación física. Aunque, es necesario el lavado del CA para eliminar restos de agente activante. Los agentes más usados a nivel industrial son H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH y ZnCl<sub>2</sub>, aunque el uso de éste último está restringido actualmente debido a que genera un problema de contaminación ambiental [25].

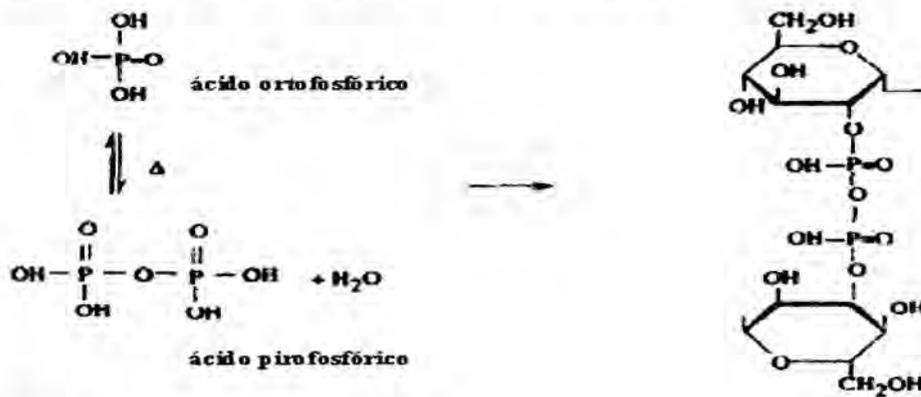
*El agente H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*, Jagtoyen y Derbyshire (1998), elucidaron el mecanismo de activación con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a través de la impregnación de pepas de durazno. El ácido penetra al interior de las partículas, reacciona con el material y modifica la forma en la que se produce la descomposición térmica, disminuyendo la temperatura de carbonización y la contracción del material comparada con la de una partícula sin impregnar. El material impregnado se dilata y en esas circunstancias se producen reacciones de entrecruzamiento entre las fibras de celulosa, favorecidas por la formación de ésteres que causan la evolución de CO, CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. En la Fig. 5 se puede observar el mecanismo de formación de ésteres

fosfato por la fosforilación de celulosa [26]. La heterogeneidad en la porosidad de los CA con  $H_3PO_4$ , se debe a que existen mezclas de moléculas que pueden variar de  $H_3PO_4$  y  $H_4P_2O_5$  a  $H_{13}P_{11}O_{34}$ , para mezclas de  $P_2O_5-H_2O$ , a la temperatura de carbonización de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  [28].

**$T < 450^\circ\text{C}$ : Formación de ésteres fosfato con cadenas de celulosa y entrecruzamiento**



Ésteres pueden derivar de ácidos orto, piro y metafosfórico



**$T > 450^\circ\text{C}$ : Eliminación de  $H_3PO_4$**

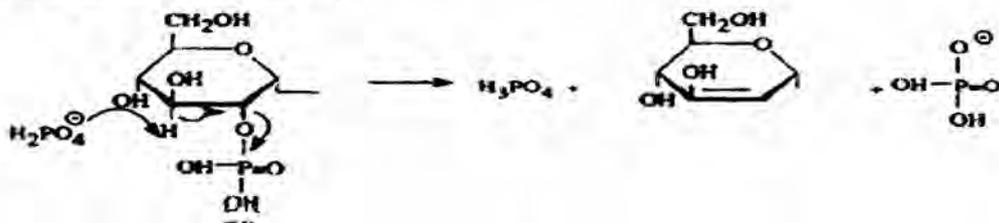


Fig. 5. Mecanismo de formación de ésteres fosfato por la fosforilación de celulosa [Adaptada de Jagtoyen, M. and Derbyshire, F. 1998].

## 2.10. Sistemas sólido-líquido: Isotermas de adsorción

La relación entre la cantidad adsorbida y la concentración o presión de equilibrio viene

determinada por la isoterma de adsorción, que es característica de un sistema de adsorción adsorbente-adsorbato específico que puede ser sólido-gas o sólido-líquido. La isoterma tiene una considerable dependencia de la temperatura del sistema, por lo cual se obtiene a temperatura constante. Se han desarrollado numerosas formas para estas isotermas de equilibrio y la más simple [29] es la forma lineal:

$$q = KC \quad (1)$$

donde:

$q$  = capacidad de adsorción ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C$  = concentración en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$K$  = constante de equilibrio que generalmente es una función de la temperatura del tipo

Arrhenius:

$$K = A_o \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2)$$

donde:

$A_o$  = constante del proceso de adsorción

$\Delta H$  = calor del proceso de adsorción ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$R$  = constante universal de los gases ( $8,315 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$ )

$T$  = temperatura (K)

Se han propuesto modelos para explicar las distintas formas de la isoterma y los más notables son las de Langmuir, Freundlich, Giles y BET [30]. De estos, los tres primeros se aplican usualmente para un sistema sólido-líquido, aunque la ecuación de Langmuir también se usa en un sistema sólido-gas. El modelo BET se utiliza mayormente para un sistema sólido-gas.

La adsorción en un sistema sólido-líquido, en general es un fenómeno más complejo que aquella en fase gas. Por ejemplo, aunque se pueda suponer que se establece la adsorción en monocapa, en fase

líquida las moléculas adsorbidas no necesariamente están empaquetadas con una misma orientación y, se complica si se toma en cuenta el efecto solvente. Por lo anterior, las isotermas deben considerarse como expresiones válidas sólo en un rango de concentración definido [29].

### ***Isoterma de Langmuir***

La adsorción de una sustancia de una fase líquida o gaseosa sobre la superficie de un sólido involucra la distribución de esa sustancia entre las dos fases en equilibrio [31].

Langmuir fue pionero en proponer una teoría coherente desde un punto de vista cinético, para explicar la adsorción sobre una superficie plana. El modelo de Langmuir asume que todos los centros activos de la superficie del adsorbente son energéticamente equivalentes, la adsorción es localizada y definida, y cada sitio de adsorción puede acomodar una molécula [38]. Se representa mediante la ecuación:

$$q_e = \left( \frac{b q_m C_e}{1 + b q_m C_e} \right) \quad (3)$$

donde:

$q_m$  = capacidad máxima de adsorción de un adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$b$  = constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$q_e$  = capacidad de adsorción de un adsorbente en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  = concentración del soluto en la solución en el equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

La expresión linealizada del modelo de Langmuir relaciona  $q_e$  y  $C_e$ , al igual que los modelos que se describen a continuación.

### ***Isoterma de Freundlich***

Para un sistema sólido-líquido se puede conseguir además buenas correlaciones de los datos experimentales con la isoterma de Freundlich [33]. Este modelo no ideal asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, pues la energía se distribuye según la topografía de la superficie. Esto es, sitios de adsorción con la misma energía de interacción adsorbente-adsorbato

agrupados en pequeñas áreas, las cuales son completamente independientes unas de otras.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

donde:

$K_F$  = medida de la capacidad del adsorbente ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )

$n$  = indica la intensidad de la adsorción.

### ***Isoterma de Elovich***

Es un modelo interesante para describir la quimisorción en un CA. Su base es el principio cinético que asume que la adsorción produce el aumento exponencial de los sitios de adsorción, lo cual implica una adsorción en multicapa [36]. Este modelo se expresa por la relación:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (5)$$

donde:

$K_E$  = constante de equilibrio de Elovich relacionada a la extensión de la superficie cubierta y a la energía de activación para la quimisorción ( $\text{L mg}^{-1}$ )

### ***Isoterma de Temkin***

Aunque el modelo de Temkin se deduce de la isoterma de Langmuir, representa adecuadamente los datos de adsorción de sistemas en fase líquida que no siguen el modelo de Langmuir.

La expresión que describe el modelo de Temkin es:

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_o C_e \quad (6)$$

donde:

$\theta = q_m/q_e$  = fracción cubierta

$\Delta Q = -\Delta H$ , cambio de entalpía del proceso ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$K_0$  = constante de equilibrio de Temkin ( $L \text{ mg}^{-1}$ )

El modelo de Temkin se basa en dos hipótesis: i) el calor de adsorción de todas las moléculas de la capa adsorbida decrece linealmente con la magnitud de esta capa, a causa de las interacciones adsorbente-adsorbato y ii) la adsorción se caracteriza porque las energías de la capa de adsorbato sobre el adsorbente tienen una distribución uniforme hasta un valor máximo [32].

### Isotermas de Giles

Estas isotermas se aplican en sistemas sólido-líquido y fueron establecidas por Giles y Smith (1974). La clasificación se divide en cuatro categorías (denominadas tipo S, L, H y C), con subdivisiones para cada tipo como se puede apreciar en la Fig. 6. Esta clasificación se basa en la curvatura inicial de la isoterma en el origen. La tipo S es convexa y la tipo L es cóncava, lo que corresponde a los tipos III y I de la clasificación para isotermas BET, respectivamente. La de tipo H se caracteriza por una fuerte adsorción preferencial del adsorbato y tiene mayor pendiente para bajas concentraciones. Para estas concentraciones, la de tipo C presenta un comportamiento lineal [33].

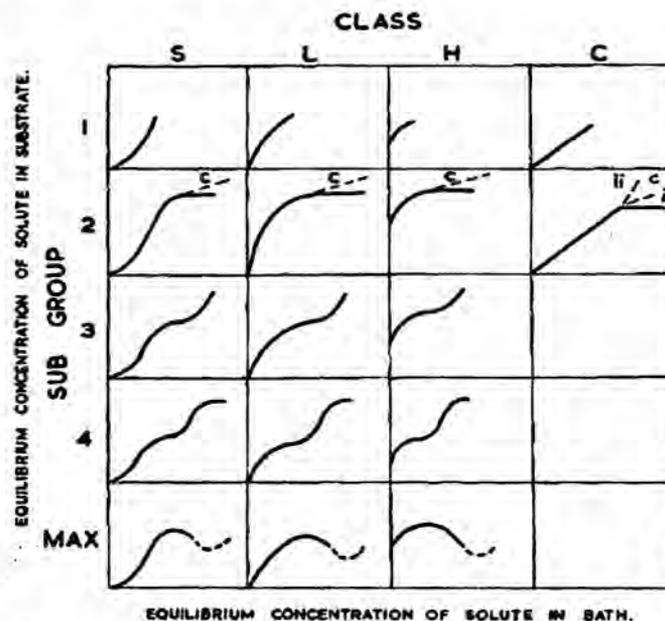


Fig. 6. Isotermas de adsorción establecidas por Giles para un sistema sólido-líquido [Tomada de Giles y Smith, 1974].

*GS*

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Materiales

Se utilizaron carbones de pepas de níspero (*Mespilus communi*) obtenidos y caracterizados en nuestros trabajos anteriores [7, 8, 9], activados con  $H_3PO_4$ .

#### *Reactivos*

- Estándar de Cu: 1 mL = 1 mg de Cu (Fisher Chemicals 99,9 % pureza)
- Estándar de Fe: 1 mL = 0,05 mg de Fe (Fisher Chemicals 99,9 % pureza)
- Ácido clorhídrico (Merck 37% pureza)
- Hidróxido de sodio (Merck 37% pureza)
- Hidróxido de amonio (P.A. Merck sol. al 25 %)
- Nitrato de cobre (II) (JT Baker 99,9 % pureza)
- Nitrato de hierro (III) (JT Baker 99,9 % pureza)

#### *Material de vidrio y otros*

- Probetas de 100 mL
- Pipetas volumétricas de 2, 5, 10, 20, 50 y 100 mL
- Pipetas automáticas de 10 -200, 100-1000  $\mu$ L
- Frascos erlenmeyers de 10, 50, 100, 200 y 250 mL
- Fiolas de 50, 100, 250, 500 y 1000 mL
- Embudos de vidrio, vaguetas, magnetos de 2 cm, lunas de reloj, goteros de plástico
- Termómetro 0-100 °C
- Soportes universales con nueces y pinzas
- Tamices serie Tyler 60 mesh
- Papeles de filtro Whatman N° 42
- Soporte de madera para filtración en serie

## Equipos

- Placa de agitación magnética en serie
- Estufa
- Espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER y lámparas de Cu y Fe.
- Potenciómetro

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Diseño del experimento

El número de muestras se determinó de los parámetros variables:

Agente impregnante:	1
Relaciones de impregnación, R:	3
Temperaturas de activación, TA:	3
Total de muestras:	$1 \times 3 \times 3 = 9$

En la Tabla 4 se presentan las 9 muestras con las cuales se realizaron los ensayos de adsorción. Estas muestras fueron preparadas a tres relaciones de impregnación R (w/w); gramos de agente activante/ gramo de precursor y tres temperaturas de activación TA (°C).

Tabla 4. Muestras según los parámetros variables [9].

T A (°C)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> R (w/w)		
	0,54	0,67	0,94
300	NF0,54-300	NF0,67-300	NF0,94-300
400	NF0,54-400	NF0,67-400	NF0,94-400
500	NF0,54-500	NF0,67-500	NF0,94-500

## Nomenclatura

La descripción de la nomenclatura es la siguiente: N = pepa de níspero y F= ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Los números son la relación de impregnación, R y la temperatura de activación, TA. Por ejemplo la muestra NF0,54-300; es un CA obtenido de pepa de níspero (precursor), con una R de 0,54 gramos de

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> por gramo de precursor y activado a una temperatura de 300 °C.

### **3.2.2. Curvas de calibración**

Se prepararon 5 estándares de cobre de 1 a 5 ppm. Luego, se hicieron varias lecturas en el espectrofotómetro de absorción atómica, con el fin de obtener la curva de calibración óptima. Y la curva se obtuvo cada vez que se tuvo que realizar las lecturas de los iones o metales residuales. En forma similar se obtuvieron las curvas de calibración del hierro. En la Fig. 25 del Apéndice, se incluyen dos curvas representativas para cada metal.

### **3.2.3. Ensayos de adsorción**

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en el Laboratorio de Catálisis y Adsorbentes de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

#### ***Acondicionamiento del adsorbente***

Los CAs obtenidos por los procesos descritos en trabajos previos [11], se sometieron a calentamiento en la estufa por 12 h a 60 °C, con el fin de desgasificarlo y optimizar su capacidad de adsorción.

Por la utilidad para la discusión de los resultados se incluyen en el Anexo información de las características físicas (Fig. 26, Tablas 22, 25) y químicas de los CAs (Tablas 23, 24 y Fig. 27), con los cuales se realizaron los ensayos de adsorción.

#### ***Preparación de las soluciones de Cu(II) y Fe(III)***

Previo a los ensayos definitivos de adsorción se seleccionaron dos CAs: uno preparado con una baja R y TA como la muestra NF0,54-300 y otro preparado con una alta R y TA como la muestra NF0,94-500, para evaluar sus capacidades adsorbentes.

En primer lugar, se prepararon soluciones stock de nitrato de cobre Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, de y nitrato de

hierro ( $\text{FeNO}_3$ ), grado analítico; ambos de concentración de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Luego se hicieron diluciones apropiadas con agua desionizada para obtener concentraciones de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  y otras necesarias.

A continuación, en frascos Erlenmeyer de 100 mL se pesaron aprox. 0,05 g de CA y se pusieron en contacto con 50 mL de una solución de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu (II). Se reguló el pH con soluciones de HCl o NaOH y se colocaron en una placa de agitación a 400 RPM, durante 6 horas (Fig. 7).

Posteriormente, se filtraron las soluciones y mediante diluciones adecuadas se procedió a determinar el contenido de Cu(II) o Fe(III) residual, en el espectrofotómetro de absorción atómica. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado y se promediaron.

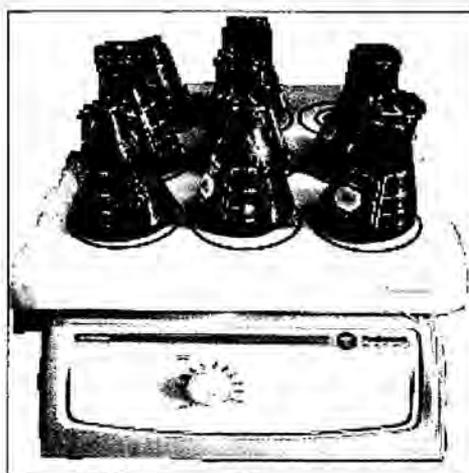


Fig. 7. Equipo para los ensayos de adsorción.

Los resultados se expresaron de dos formas: como porcentaje de adsorción y cantidad de metal adsorbido por g de CA.

El % de adsorción se determinó mediante la ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \cdot 100 \quad (7)$$

donde  $C_o$  y  $C_f$  son la concentración del metal inicial y en el equilibrio, respectivamente.

Por otro lado, la cantidad del ion Cu(II) o Fe(III) retenida en el CA se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W_{CA}} \quad (8)$$

donde:

- $q_e$  = capacidad de adsorción del ión ( $\text{mg}_{\text{ión}} \text{g}^{-1}_{\text{CA}}$ )
- $C_o$  y  $C_e$  = concentraciones del ion inicial y en el equilibrio, respectivamente ( $\text{mg}_{\text{ión}} \text{L}^{-1}$ )
- $V$  = volumen de la solución (L)
- $W$  = peso de CA (g)

Un ejemplo de los cálculos para determinar el %Adsorción y  $q_e$  se muestran en el apartado 8.2.1 del Apéndice.

### 3.2.4. Estudios de las condiciones de adsorción

Las isotermas de adsorción se determinaron sólo con el carbón activado que presentó la mejor capacidad de adsorción. Se seleccionó el carbón NF094-400, activado a una relación de impregnación de  $0.94 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{precursor}}$  y a una temperatura de calcinación de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ; por ser éste el que presentó el mayor porcentaje de adsorción de 95,7 % para el Cu(II) y de 48,5 % para el Fe(III).

#### *Establecimiento del tiempo de equilibrio*

El proceso de adsorción es un fenómeno físico-químico, que se inicia en el momento en que la superficie del adsorbente (carbón activado) entra en contacto con el adsorbato (iones metálicos) contenido en una solución. Luego, el equilibrio de un proceso de adsorción se establece cuando las concentraciones del ion metálico remanente en la solución  $C$  ( $\text{mg}_{\text{adsorbato}} \text{L}^{-1}_{\text{solución}}$ ) y en la superficie del adsorbente  $q$  ( $\text{mg}_{\text{adsorbato}} \text{g}^{-1}_{\text{adsorbente}}$ ) permanecen sin variación en el tiempo, en las condiciones a las que se lleva a cabo el experimento (pH, temperatura, velocidad de agitación).

Para determinar el tiempo de equilibrio, los ensayos se llevaron a cabo colocando 0,1 g de carbón activado en frascos Erlenmeyers de 100 mL y se pusieron en contacto con 100 mL de soluciones de concentraciones iniciales  $C_o$  igual a  $\text{mg}_{\text{ión}} \text{L}^{-1}$  del ion respectivo. Se reguló el pH con HCl o NaOH y se colocaron en una placa de agitación a 400 RPM. Se fueron tomando alícuotas de 2 mL a diversos

intervalos de tiempo en el rango de 0,5 a 24 h, hasta que se estableció el equilibrio. Posteriormente se procedió a determinar el contenido del ion residual. Las lecturas y cálculos se incluyen en las Tablas 12 y 13 del Apéndice.

### ***Efecto del pH sobre la adsorción***

Los ensayos para observar la variación de la adsorción con el pH se realizaron en condiciones similares a las descritas para determinar el tiempo de equilibrio; con la salvedad de que se varió el pH en el rango de 1 a 6,0. Las lecturas y cálculos se incluyen en las Tablas 14 y 15 del Apéndice.

### ***Efecto de la masa del adsorbente sobre la adsorción***

En forma similar, se llevaron a cabo los ensayos de adsorción en este caso variando la masa de adsorbente en el rango de 0,05 a 2 g de CA por 100 mL de solución. Las lecturas y cálculos se incluyen en las Tablas 16 y 17 del Apéndice.

### ***Determinación de los puntos de las isothermas***

Para determinar las isothermas se prepararon soluciones de Cu(II) y Fe(III) de concentraciones en el rango de 50 a 500 ppm, por diluciones apropiadas de las soluciones stock, respectivamente. Se llevaron a cabo los ensayos de adsorción respectivos, con cada solución preparada en procesos por lotes, a temperatura ambiente y en las condiciones descritas previamente. Las cantidades retenidas de los metales se calcularon mediante la fórmula (8). En las Tablas 18 y 19 del Apéndice figuran los cálculos para la determinación de los puntos de las isothermas.

## **3.2.5. Estudios cinéticos y modelamiento**

### ***Modelamiento cinético de los datos experimentales***

Con el objetivo de establecer la cinética del proceso de adsorción de los metales Cu(II) y Fe(III) sobre el mejor CA, se determinaron las constantes de velocidad, mediante la correlación de los datos experimentales con los modelos de pseudo primer orden (Lagergren) y pseudo segundo orden.

### ***Modelo de pseudo primer orden***

Definido por Lagergren [34], este modelo está basado en la adsorción física del adsorbato sobre el adsorbente y la forma linealizada de la ecuación diferencial es:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{ad} t \quad (9)$$

donde  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) son las cantidades de metal retenido en el equilibrio y en un tiempo  $t$  respectivamente;  $k_{ad}$  ( $\text{hora}^{-1}$ ) es la constante de velocidad del modelo de adsorción de pseudo primer orden y  $t$  (hora) es el tiempo de adsorción.

La constante  $k_{ad}$  se determinó de la pendiente de la gráfica de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$ .

### ***Modelo de pseudo segundo orden***

Se basa en la quimisorción del adsorbato sobre la superficie de materiales adsorbentes microporosos y mesoporosos en fase líquida [35]. La forma linealizada de este modelo, se expresa como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (10)$$

donde  $q_t$  es la cantidad de metal adsorbido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) en un tiempo  $t$ ;  $q_e$  es la cantidad de metal retenido en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  es el tiempo (hora) del proceso de adsorción y  $k_2$  es la constante de la velocidad de equilibrio del modelo de pseudo segundo orden ( $\text{g mg}^{-1} \text{hora}^{-1}$ ).

La constante se calculó del intercepto de la gráfica de  $t/q_t$  versus  $t$  y sirvió para calcular la velocidad inicial ( $h$ ) determinada por:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (11)$$

### ***Modelo de difusión intraparticular***

Con base en la teoría de Weber y Morris [36], según la cual el mecanismo de adsorción depende tanto de las características físicas y químicas del adsorbente como del proceso de transporte de masa.

Se sabe que un proceso de adsorción puede ocurrir básicamente en tres etapas:

- Transporte del adsorbato a través de la interfase líquido-sólido hacia la superficie exterior del adsorbente.
- Transporte del adsorbato hacia el interior de los poros del adsorbente, denominada también difusión intraparticular.
- Adsorción del adsorbato en los centros activos del adsorbente (etapa no limitante).

De acuerdo al modelo de Weber y Morris, el coeficiente de difusión intraparticular  $k_{di}$  está dado por la siguiente ecuación:

$$q_t = k_{di} t^{0,5} \quad (12)$$

donde  $q_t$  es la cantidad de metal adsorbido por gramo de carbón activado ( $\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{-1}$ ) en un tiempo  $t$ , que es el tiempo de adsorción (hora) y  $k_{di}$  es la constante del modelo de difusión intraparticular ( $\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{0,5}$ ).

### 3.2.6. Ensayos de desorción

El estudio de desorción ayuda a elucidar el mecanismo de adsorción. Un proceso de desorción permite recobrar el metal y regenerar el carbón activado. El proceso de desorción se puede llevar a cabo mediante diversos métodos: a) mediante vapor de agua, b) empleando vacío y altas temperaturas y c) usando un ácido.

En este trabajo, el procedimiento consistió en llevar a cabo previamente un ensayo de adsorción con  $500 \text{ mg}_{\text{ión}} \text{ L}^{-1}$  sobre 50 mg de CA; luego de la filtración se determinó la cantidad adsorbida. Se lavó el CA para eliminar el metal fisisorbido. El CA se secó y luego se puso en contacto con soluciones de HCl de diferentes concentraciones y agitado a 600 RPM, por un tiempo de 3 horas. La solución se filtró y analizó por absorción atómica. Finalmente, se calculó el porcentaje de desorción (%D) mediante la ecuación:

$$\%Desorción = \frac{100.C_{ed}}{(C_o - C_e)} \quad (13)$$

donde:  $C_{ed}$  = concentración del ión en el equilibrio luego de la desorción ( $mg_{ion} g^{-1} CA$ )  
 $C_o$  y  $C_e$  = concentraciones del ion inicial y en el equilibrio, respectivamente ( $mg_{ion} L^{-1}$ )  
 $V$  = volumen de la solución (L)  
 $W$  = peso de CA (g)

### 3.2.7. Ensayos de adsorción con un efluente industrial

Se realizaron ensayos con un efluente proveniente de una mina que contenía Fe y Cu entre otros elementos. Las características del efluente al momento del muestreo figuran en la Tabla 5.

Tabla 5. Características del efluente.

Color	claro transparente
Olor	inodoro
pH	5,38
Temperatura	18 °C

El efluente no mostraba precipitado alguno, al momento de la toma de muestra, se recogió un volumen de 2L y se agregó 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, para preservarlo hasta la evaluación de su composición en el laboratorio.

El efluente fue analizado en el laboratorio PLENGE donde determinaron el contenido total de elementos mediante la técnica de ICP. En la Tabla 20. del Apéndice se muestran los resultados para el efluente con código 10460:

Previo a los ensayos con el efluente se preparó una solución sintética en el laboratorio, simulando el efluente para los ensayos previos. Luego se procedió a realizar los ensayos de adsorción con la muestra del efluente y dos carbones activados, NF0,54-300 y NF0,94-500. Se hicieron nuevas

determinaciones en el efluente, respecto al contenido de los elementos de interés para este trabajo en los laboratorios de la PUCP mediante la técnica de absorción atómica. Los resultados fueron muy similares a los obtenidos por los laboratorios PLENGE y se utilizaron para los cálculos necesarios.

***Efecto de la relación masa del adsorbente/volumen de solución sobre la adsorción***

Adicionalmente se hicieron ensayos con diferentes pesos de CA, con el fin de determinar las dosis óptima de CA en la remoción de los metales, variando la masa de adsorbente en el rango de 0,025 a 1,0 g por 100 mL de solución. Las lecturas y cálculos se muestran en las Tablas 20 y 21.



## IV. RESULTADOS

### 4.1. Ensayos de adsorción

Los resultados de los ensayos de adsorción realizados para cada metal, expresados como porcentaje de adsorción, se presentan en las Figs. 8 y 9; respectivamente. En estas se muestran la relación de la capacidad de adsorción con los parámetros de preparación (R y TA) de los CAs.

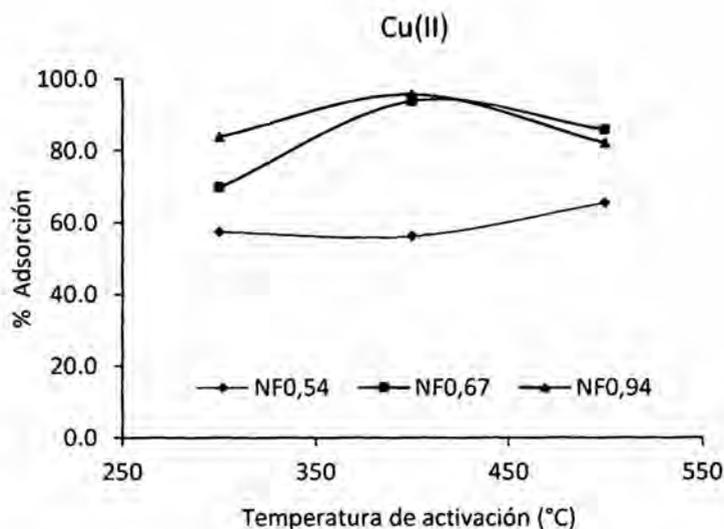


Fig. 8. Influencia de la relación de impregnación y de la temperatura de activación de los CAs en la adsorción de Cu(II):  $C_0 = 80,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 5,0; velocidad de agitación = 400 RPM, t = 6 h.

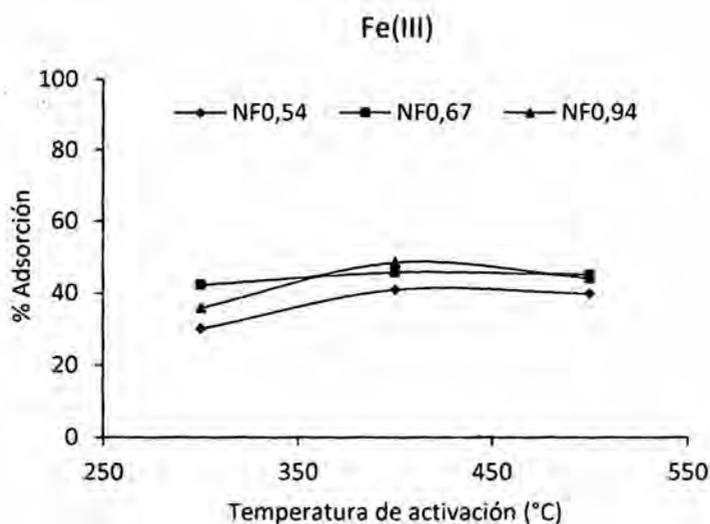


Fig. 9. Influencia de la relación de impregnación y de la temperatura de activación de los CAs en la adsorción de Fe(III):  $C_0 = 79,7 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 6,0; velocidad de agitación = 400 RPM, t = 6 h.

## 4.2. Estudios de las condiciones de adsorción, estudios cinéticos y modelamiento

### Establecimiento del tiempo de equilibrio

Los resultados de los ensayos para la determinación del tiempo necesario para la adsorción, realizados para cada metal, expresados como % de adsorción, se presentan en la Fig. 10.

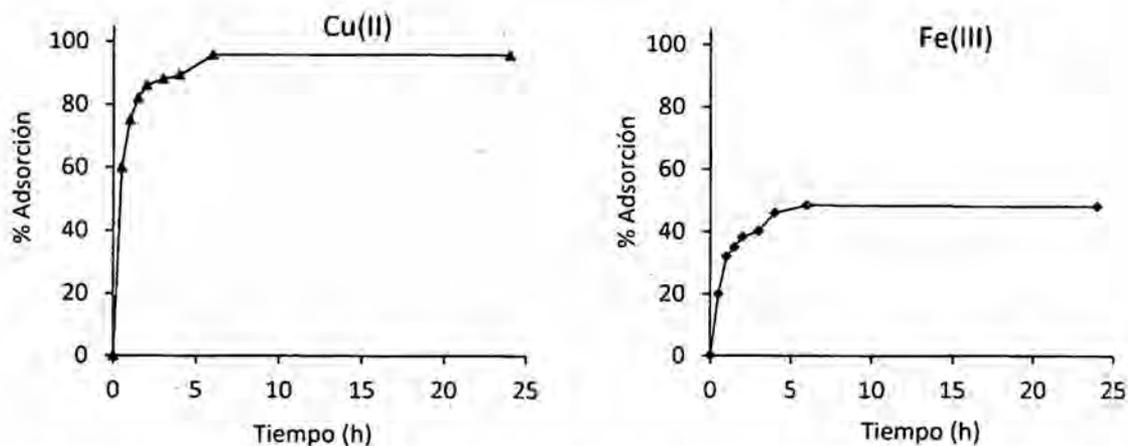


Fig. 10. Influencia del tiempo de contacto en la adsorción de Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA,  $[C_0]_{Cu(II)} \text{ y } Fe(III) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH de la solución = 5,0 y 6,0 respectivamente y velocidad de agitación = 400 RPM.

### Efecto del pH sobre la adsorción

En la Fig. 11 se muestran los resultados de los ensayos para la determinación de la influencia del pH en la capacidad de adsorción de cada metal, expresados como  $q_e$  ( $\text{mg}_{\text{i3n}} \text{ g}^{-1}_{\text{CA}}$ ).

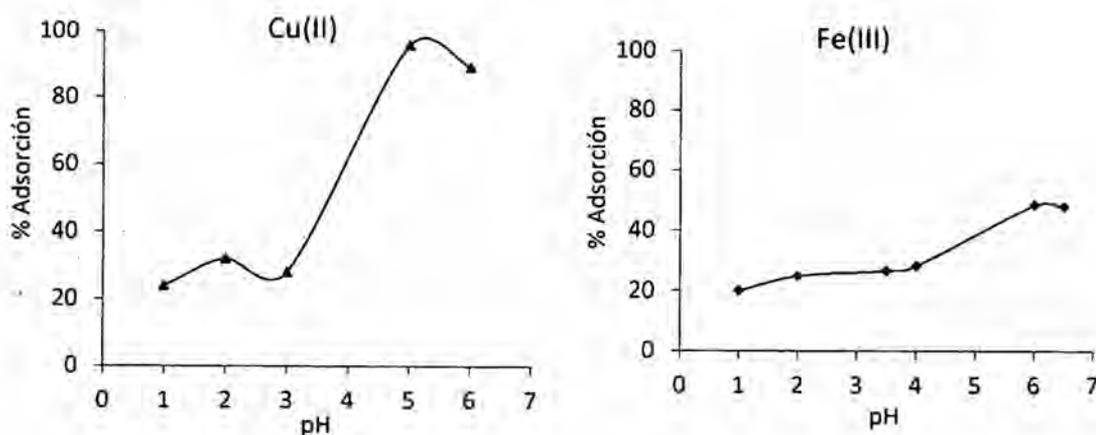


Fig. 11. Influencia del pH en la adsorción de Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA,  $[C_0]_{Cu(II)} \text{ y } Fe(III) = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , velocidad de agitación = 400 RPM y tiempo de contacto = 6 h.

### Efecto de la masa del adsorbente/volumen de solución sobre la adsorción

Los resultados de los ensayos de adsorción para determinar la relación masa del CA/volumen de solución óptima se exhiben en la Fig. 12.

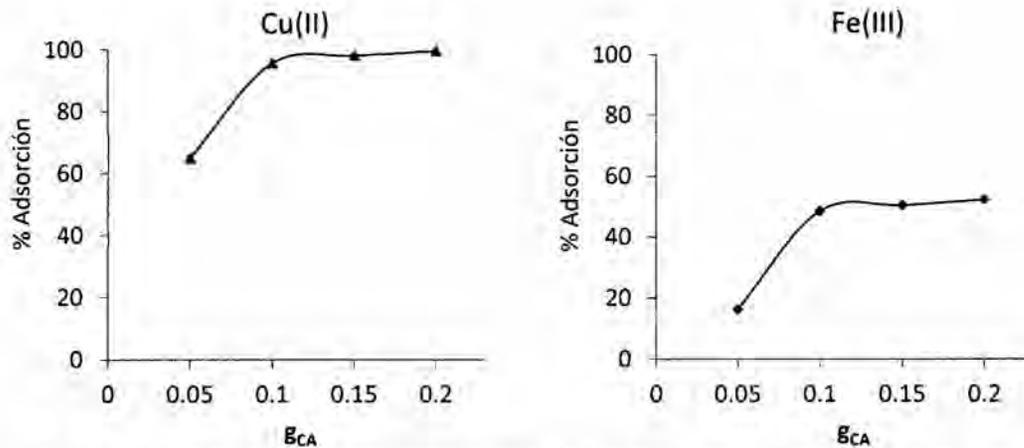


Fig. 12. Influencia de la relación masa de adsorbente/volumen de solución en la adsorción de Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400. Condiciones de ensayo:  $[C_0]_{Cu(II)} \text{ y } [C_0]_{Fe(III)} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , velocidad de agitación = 400 RPM y tiempo de contacto = 6 h, pH de la solución 5,0 y 6,0, respectivamente.

### Modelamiento cinético de los datos experimentales

Los resultados de los ensayos de adsorción para determinar la cinética del proceso de adsorción de los iones se muestran en la Fig. 13.

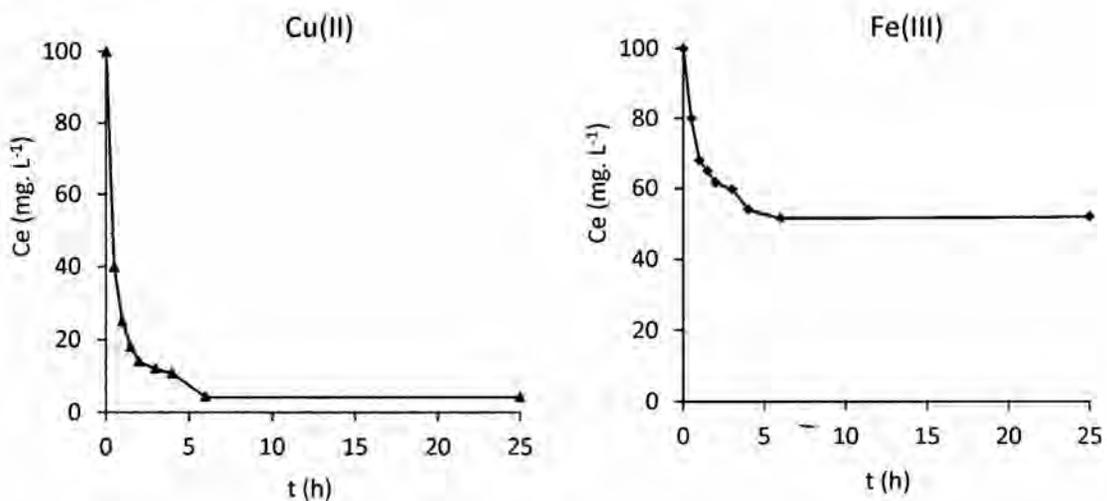


Fig. 13. Cinéticas de la remoción de metales Cu(II) y Fe(III) sobre el carbón activado NF0,94-400. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA,  $[C_0]_{\text{metal}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , velocidad de agitación 400 RPM, tiempo de contacto = 6 h y pH de la solución = 5, 0 y 6,0, respectivamente.

### Modelo de pseudo primer orden

En la Fig. 14 representan los datos cinéticos de adsorción de los iones, mediante la ecuación linealizada de pseudo primer orden, de cuya pendiente e intercepto se calcularon las constantes que se muestran en la Tabla 6.

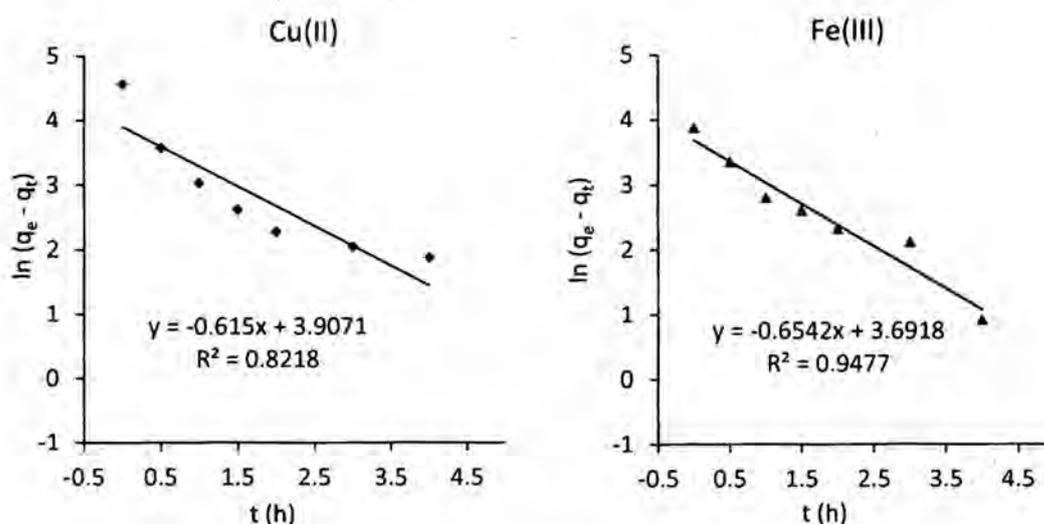


Fig. 14. Correlación de los datos cinéticos experimentales de la adsorción de metales Cu(II), y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400 con el modelo de pseudo primer orden.

Tabla 6. Constantes del modelo de pseudo primer orden para la adsorción de Cu(II) y Fe(III) sobre el carbón activado NF0,94-400.

Ion	$k_{ad}$ (hora <sup>-1</sup> )	$q_e$ (exp) (mg g <sup>-1</sup> )	$q_e$ (cal) (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Cu(II)	0,6148	95,7	49,76	0,8218
Fe(III)	0,6542	48,5	40.12	0,9477

### Modelo de pseudo segundo orden

La representación de la correlación de los datos cinéticos de adsorción de los iones, mediante la ecuación linealizada de pseudo segundo orden se muestra en la Fig. 15. En la Tabla 7 se muestran los valores de las constantes.

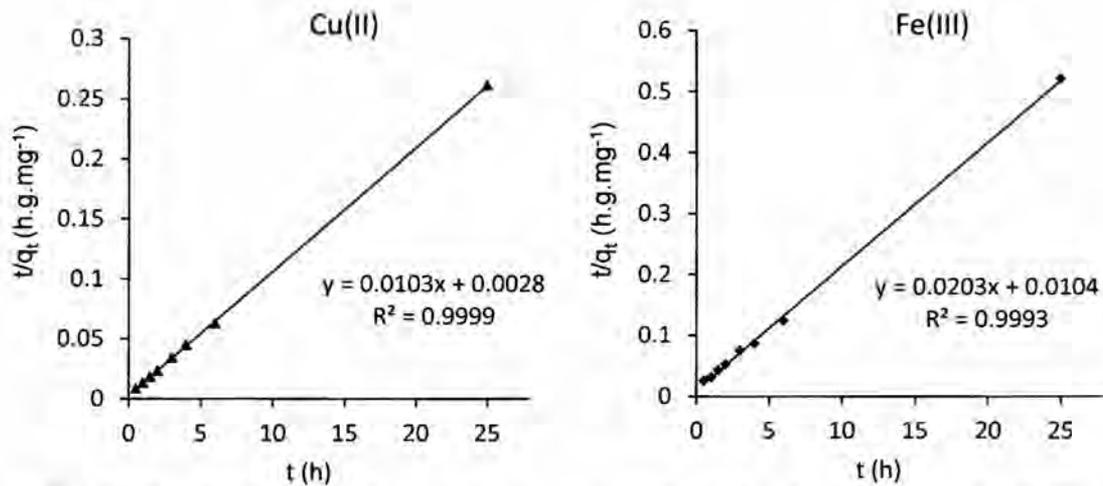


Fig. 15. Correlación de los datos cinéticos experimentales de la adsorción de metales Cu(II) y Fe(III), sobre el CA NF0,94-400 con el modelo de pseudo segundo orden.

Tabla 7. Constantes del modelo de pseudo segundo orden para la adsorción de Cu(II) y Fe(III) sobre el carbón activado NF0,94-400.

Metal	$k_2$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{-1}$ )	$q_e(\text{exp})$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e(\text{cal})$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$h$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{ hora}^{-1}$ )	$R^2$
Cu(II)	0,0785	95,7	99,01	769,5	0.9999
Fe(III)	0,0396	48,5	49,26	96,09	0.9993

### Modelo de difusión intraparticular

En las Figs. 16 y 17 se muestran las gráficas de la ecuación de difusión intraparticular para el proceso de adsorción de los iones sobre el CA, y en la Tabla 8 los valores de las constantes.

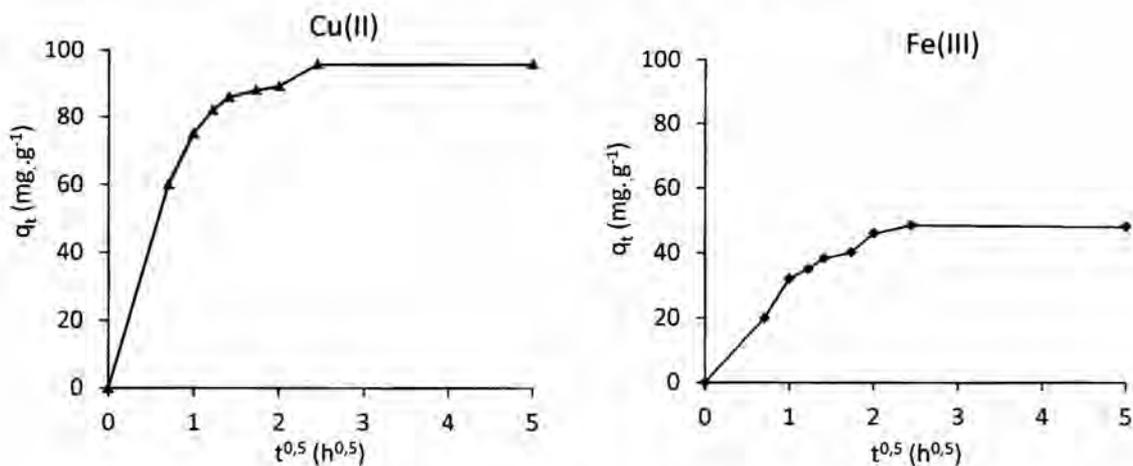


Fig. 16. Cinéticas de la adsorción de metales Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400 de acuerdo al modelo de difusión intraparticular.

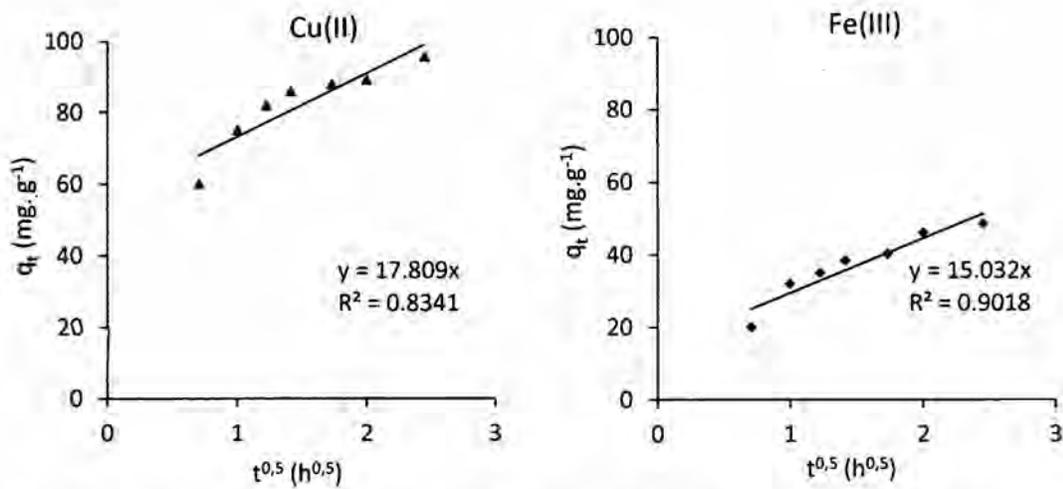


Fig. 17. Cinéticas de la adsorción de metales Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400 de acuerdo al modelo de difusión intraparticular (2<sup>da</sup> porción).

Tabla 8. Constantes del modelo de difusión intraparticular para la adsorción de Cu(II) y Fe(III) sobre el carbón activado NF0,94-400.

Metal	$k_{di}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{0.5}$ )	$R^2$
Cu(II)	17,809	0,8341
Fe(III)	15,032	0,9018

### Isotermas de adsorción de los iones con el CA NF0,94-400

En la Fig. 18 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas con diferentes valores de  $C_0$  de ion.

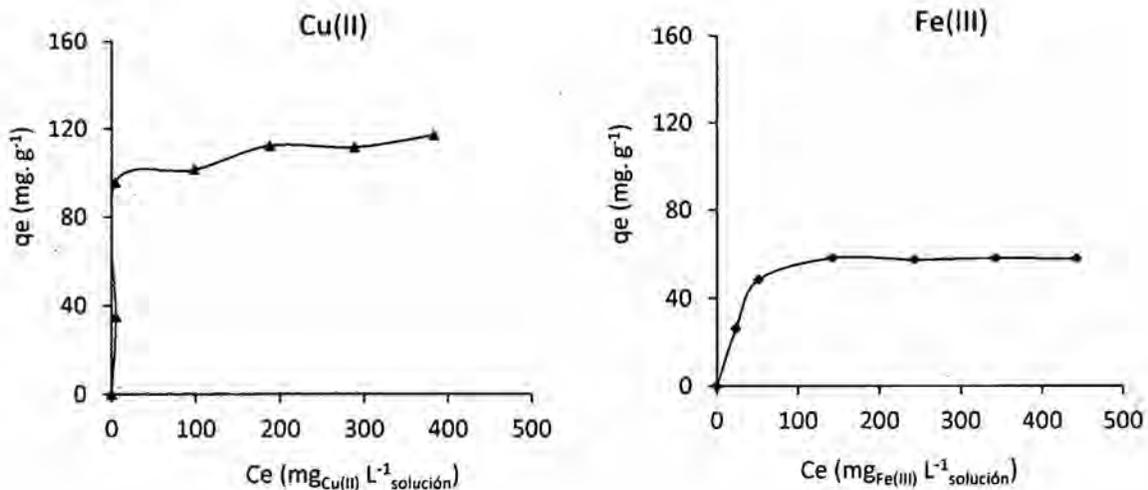


Fig. 18. Isotermas de adsorción de de Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400. Condiciones de ensayo: 0,05 g de CA, velocidad de agitación 400 RPM, tiempo de contacto = 6 horas y pH de la solución = 4,9 y 6,0, respectivamente.

### 4.3. Correlación de los datos experimentales con los modelos de isoterma

Las correlaciones de los datos experimentales de adsorción de los iones sobre el CA, con los modelos de Langmuir y Freundlich se muestran en las Figs. 19 y 20.

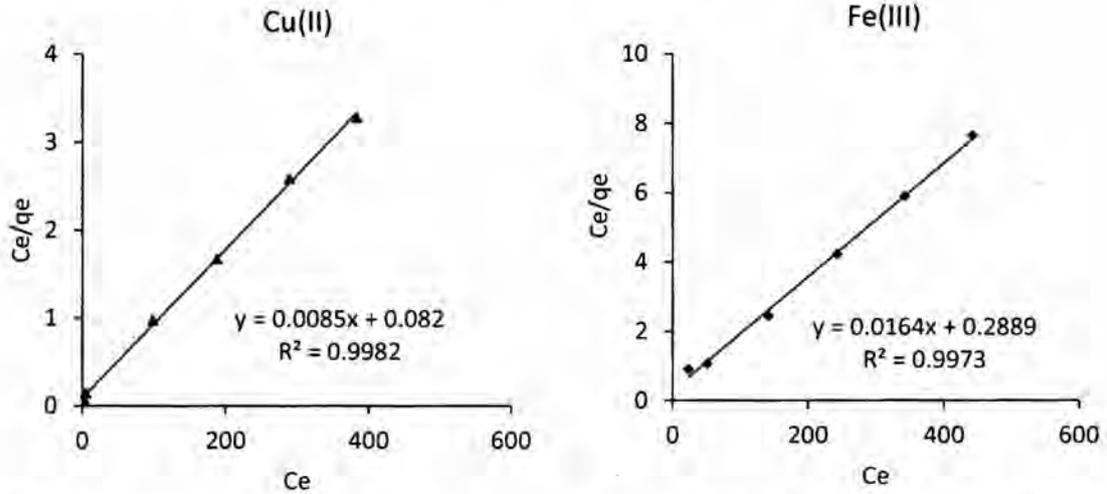


Fig. 19. Isotermas de Langmuir, para la adsorción de metales Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400.

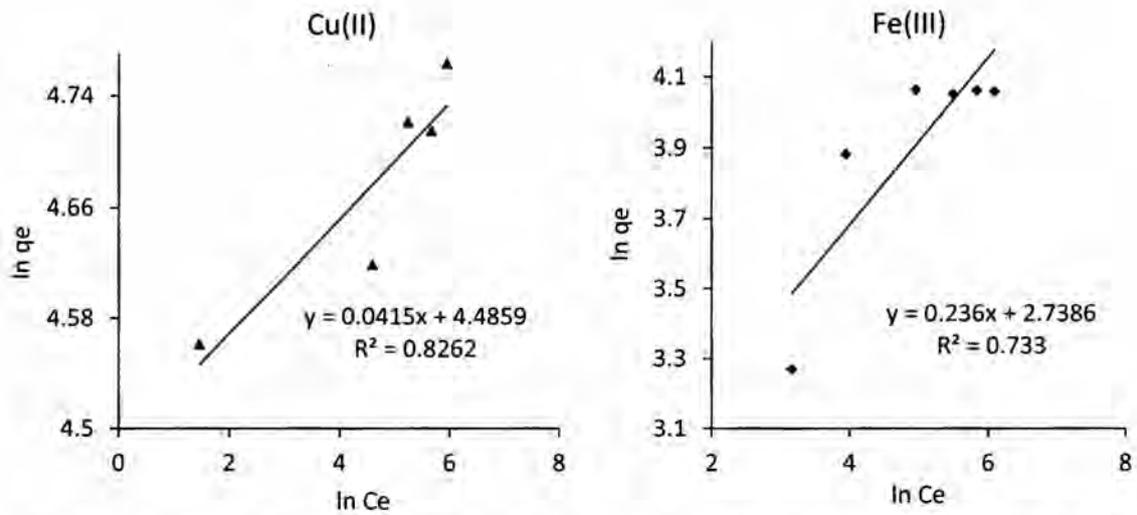


Fig. 20. Isotermas de Freundlich, para la adsorción de metales Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400.

Los modelos de las isotermas de Temkin calculados con los resultados de las capacidades de adsorción de Langmuir y Freundlich se muestran en las Figs. 21 y 22.

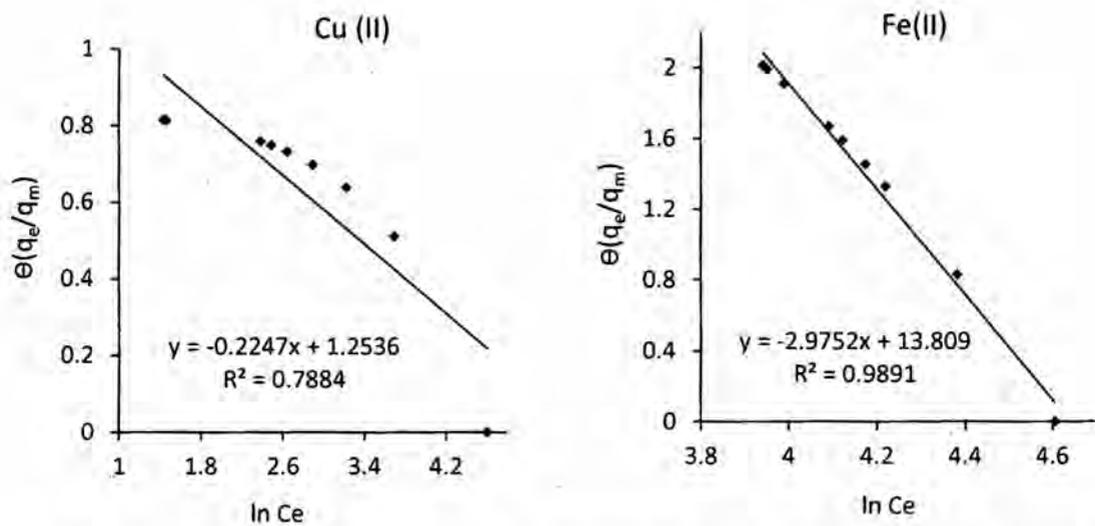


Fig. 21. Isotermas de Temkin (Langmuir) para la adsorción de Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400.

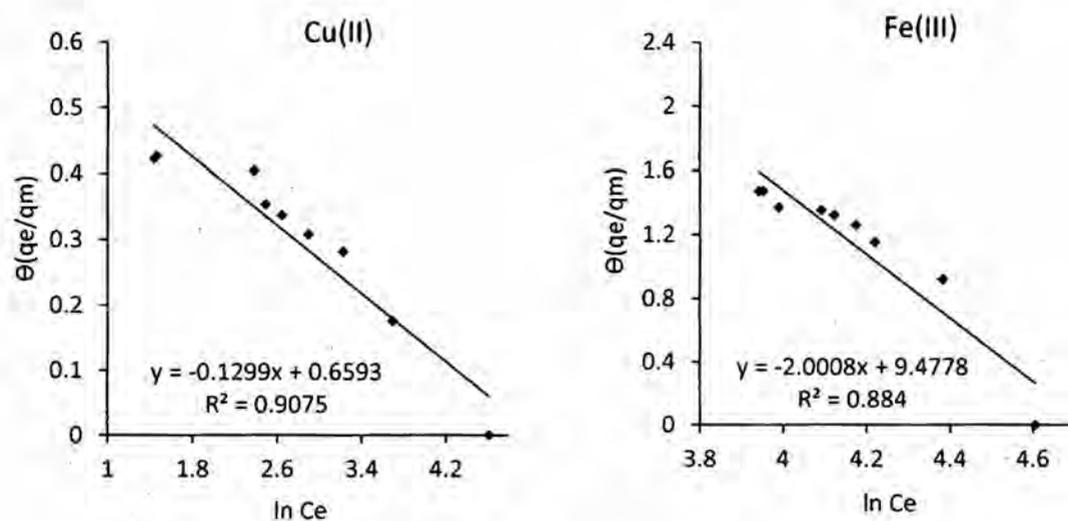


Fig. 22. Isotermas de Temkin (Freundlich) para la adsorción de Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400.

Los resultados de los cálculos de las constantes de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Constantes de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin para la adsorción de Cu(II) y Fe(III) sobre el CA NF0,94-400.

ISOTERMAS	Cu(II)	Fe(III)
Langmuir		
$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,1036	0,1436
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	117,65	24,10
$R^2$	0,9982	0,9973
Freundlich		
$n$	24,10	4,24
$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	88,76	15,46
$q_m$	113,61	65,10
$R^2$	0,8262	0,733
Temkin ( $q_m$ Langmuir)		
$K_o$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0038	0,0095
$\Delta Q$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-11,03	-0,83
$R^2$	0,7884	0,9891
Temkin ( $q_m$ Freundlich)		
$K_o$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0063	0,0088
$\Delta Q$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-19,07	-1,24
$R^2$	0,907	0,884

#### 4.4. Ensayos de desorción

Los resultados de los ensayos de desorción realizados con HCl, luego que el CA fuera sometido a un ensayo de adsorción se exhiben en la Fig. 23.

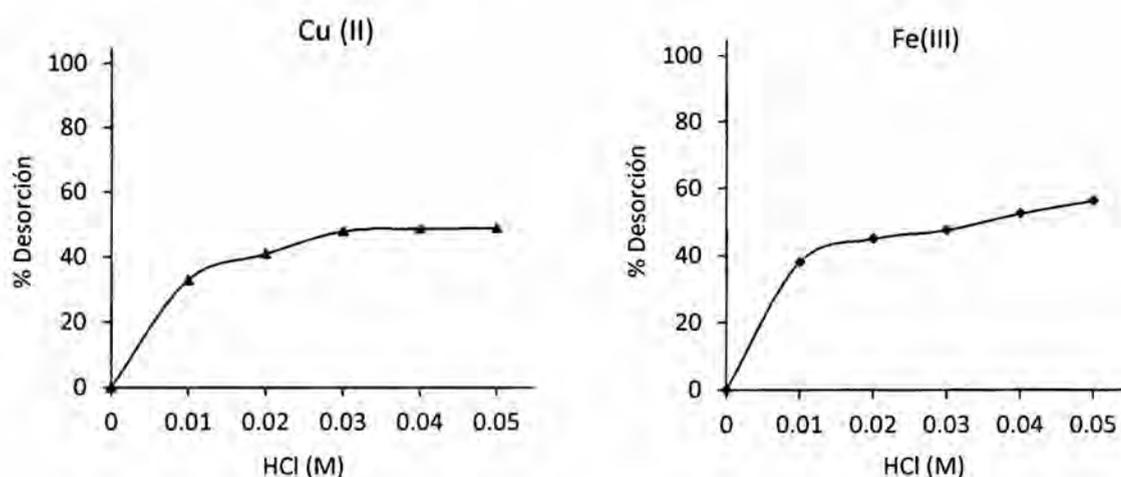


Fig. 23. Efecto de la concentración de HCl en la desorción de Cu(II) y Fe(III), sobre el CA NF0,94-400. Condiciones de ensayo: 0,1 g de CA/100 mL solución,  $[C_o]_{ion} = 500$  mg L<sup>-1</sup>,  $q_eCu(II) = 136,1$   $q_eFe(III) = 57,9$  mg.g<sup>-1</sup>CA, velocidad de agitación 400RPM, tiempo de contacto = 6 h.

## 4.5 Ensayos de adsorción con un efluente industrial

### *Efecto de la masa del adsorbente sobre la adsorción*

Los resultados de los ensayos de adsorción con el efluente, básicamente en lo que concierne al efecto de la relación de la masa del adsorbente/volumen de solución se ilustran en la Fig. 24.

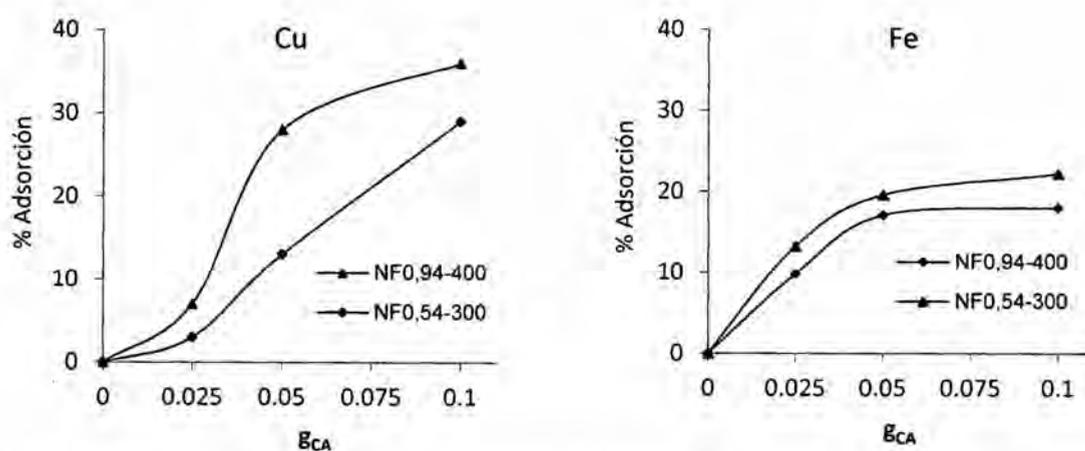


Fig. 24. Influencia de la masa de carbón/volumen de solución de efluente en el adsorción de metales Cu y Fe, sobre los CAs NF0,54-300 y NF0,94-400. Condiciones de ensayo:  $[C_0]_{Cu} = 355,2 \text{ mg L}^{-1}$  y  $[C_0]_{Fe} = 745,7 \text{ mg L}^{-1}$ , velocidad de agitación = 400 RPM y tiempo de contacto = 6 h.

## VI. DISCUSIÓN

### 5.1. Ensayos de adsorción

✓ En la Fig. 8 se aprecia la variación del % Adsorción de Cu(II) sobre los CAs a diferentes TA (de 300 a 500 °C) en función de la R. Se puede apreciar que a TA mayores o iguales a 400 °C la capacidad de adsorción pasa por un valor máximo a una R de  $0,94 \text{ g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{ g}^{-1}_{\text{precursor}}$ , lográndose los mejores valores % Adsorción a 400 °C.

La tendencia de los resultados anteriores es muy similar a la que se muestran en la Fig. 9, para la adsorción de Fe(III); con la diferencia de en este caso no hay una apreciable variación en los porcentajes de adsorción respecto de la variación de las relaciones de impregnación, R.

Estos resultados muestran que las condiciones de preparación, que determinaron la conformación de la estructura porosa del material (Tabla 25 del Anexo), tienen una marcada influencia en la capacidad de adsorción de Cu(II). Los CAs con mayor microporosidad ( $V_{\text{micro}}$ ) tuvieron una mayor y muy similar capacidad de adsorción de cobre: muestra NF0,67-400 (94,1%) y NF0,94-400 (95,9%). Estos resultados indican que probablemente la adsorción de Cu(II) se lleva a cabo mayormente en los microporos, tal como revelan Celis *et al.* [37] en su trabajo sobre la adsorción de Cu(II) con CAs con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , desarrollados a partir de aserrín.

La cantidad de grupos ácidos de los CAs también influyen en la capacidad de adsorción de Cu(II) ya que es posible observar que, coincidentemente las muestras NF0,67-400 y NF0,94-400, presentaron similares cantidades de grupos ácidos (Tabla 23 del Anexo). Se confirma que estos carbones tienen grupos ácidos, en el espectro FTIR (Fig. 27 y Tabla 12 del Anexo) por las señales de los grupos fenólicos y fosfato.

En el caso de la adsorción de Fe(III), se puede notar que las capacidades de adsorción de los CAs, en general, son mucho menores que las observadas para el Cu(II). Las mayores capacidades de adsorción de Fe(II) al igual que para el Cu(II), tuvieron las muestras: NF0,67-400 (45,7%) y NF0,94-

400 (48.5%). No obstante, la capacidad de adsorción se vio favorecida por la temperatura de activación TA y por la presencia de cenizas en el CA (Tabla 14 del Anexo). Esto último también fue demostrado por Salas *et al.* [38] cuando adsorbieron Fe(III) sobre CAs de cáscara de coco con cenizas y sin ellas. Aparentemente, las cenizas ocasionan defectos en la estructura elemental del CA produciendo la quimisorción de oxígeno en su superficie, lo que conduce a intensificar su capacidad de adsorción hacia especies iónicas y polares.

### **5.1.1. Estudios cinéticos y modelamiento**

#### ***Establecimiento del tiempo de equilibrio***

En la Fig. 10 se puede observar que la adsorción de los iones en cuestión, alcanza el equilibrio en 6 horas, en ambos casos. No obstante; los CAs removieron rápidamente una considerable cantidad de iones en la primera hora de contacto, luego de la cual el proceso se desaceleró alrededor de las 2 horas con una clara reducción de las cantidades adsorbidas y tendencia al equilibrio. La velocidad con la que transcurre este proceso también fue observada por Jin-Wha *et al.* [39], quienes en sus estudios de la adsorción de Cu(II) sobre CA granular de cáscara de nuez, mostraron que alcanzó el equilibrio en 1 hora. En el caso del Fe(III), Salas *et al.* [38], lograron una rápida adsorción de este ion sobre CA con cenizas en 15 minutos completándose en 1 hora. Estos resultados evidenciarían que el proceso de adsorción de Cu(II) y Fe(III) por CAs es relativamente rápido.

#### ***Efecto del pH sobre la adsorción***

El estudio del efecto del pH sobre la adsorción de iones metálicos tiene relevancia porque está asociado a la química superficial del carbón y a la especiación de los adsorbatos. La naturaleza anfótera de la superficie de los CAs se evidencia por la existencia tanto de grupos ácidos como básicos (Tabla 23 del Anexo). Por lo anterior, a valores de pH de la solución inferiores a 6, probablemente se produzca una reacción entre el agua y la superficie del carbón con la consiguiente liberación de iones OH<sup>-</sup> y el carbón queda cargado positivamente (ácido). Lo opuesto ocurriría a pH de la solución superiores a 6 y el carbón se cargará negativamente (básico).

En la Fig. 11, izquierda, se aprecian valores bajos del porcentaje de adsorción de Cu(II) para pH entre 1 y 3. Luego, se incrementa con el aumento del pH hasta un valor límite a un pH igual 5. A bajos pH, los iones  $H^+$  compiten con los iones Cu(II) por los sitios del adsorbente; inhibiendo la adsorción de estos últimos. Sin embargo, a medida que el pH se incrementa, los iones  $H^+$  superficiales son reemplazados por  $OH^-$ , aumentando su carga superficial negativa que es favorable para la adsorción de cationes. Así, resulta un aumento de la remoción de Cu(II) por el CA.

La disminución de la adsorción hacia valores de pH neutro, sugiere que ocurre un desarrollo del acomplejamiento de Cu(II) acuoso y su consecuente precipitación; con una propensión a la acumulación superficial de productos insolubles de este ion y su deterioro en la superficie del adsorbente.

Respecto a estos resultados, Wambu *et al.* [40] mediante tierra de blanqueo usada y regenerada por tratamiento térmico, lograron adsorber la máxima cantidad de Cu(II) a pH igual a 6, con la misma tendencia que en esta investigación: disminución del porcentaje de adsorción a valores de pH que tienden a la neutralidad.

En la Fig. 11, derecha, se observa que la adsorción de Fe(III) presenta valores bajos y permanece sin considerable variabilidad a pH entre 1 y 4. Luego se incrementa hasta un valor máximo a pH igual a 6. A mayores valores tiende a bajar. De éstos resultados se puede deducir que un entorno ligeramente ácido favorece la adsorción de este ion, ya que valores de pH arriba de la neutralidad podrían favorecer la formación de hidróxido férrico y provocar su precipitación. Asimismo, Salas *et al.* [38] lograron la máxima remoción del ion férrico a valores de pH igual 6,7 mediante CA que tenía cenizas.

#### ***Efecto de la masa del adsorbente/volumen de solución sobre la adsorción***

En la Fig. 12 se puede advertir que el incremento de la masa de CA provoca un aumento del porcentaje de adsorción de los iones Cu(II) y Fe(III), hasta alcanzar un valor máximo a 0,1 g de CA/100 mL de solución o 10 g por litro y luego de este valor tiende a ser constante.

Ese incremento de la adsorción en un primer momento, se debe al aumento de la superficie de CA con sitios activos disponibles para la retención de los iones: con 0,1 g de CA se logró remover 95,7 % de Cu(II) y 48,5 % de Fe(III). Sin embargo, un incremento de la masa de CA arriba de 0,1 g ya no favorece el proceso adsorptivo; porque básicamente la suspensión carbón activado-solución, se hace muy densa para una agitación óptima.

Wambu *et al.* [40] observaron que la dosis óptima de tierra usada en blanqueamiento para remover Cu(II) fue 400 g por litro de solución para una adsorción de 90%, y con mayores cantidades de tierra no se obtuvo un incremento de esa. Asimismo, otras investigaciones demostraron esta tendencia en los resultados: Amuda *et al.*[41] removieron 90% de Zn(II) de un efluente industrial con 18 g de CA modificado de cáscara de coco por litro de solución, y arriba de esta cantidad no hubo aumento de la eficiencia en la adsorción.

#### ***Modelamiento cinético de los datos experimentales***

En la Fig. 13 se exhibe el decaimiento de la concentración de los iones Cu(II) y Fe(III) en la solución, con el tiempo del proceso de adsorción. Como se discutió antes, cuando se estableció el tiempo de equilibrio, se nota que la concentración de los iones en la solución disminuye rápidamente en las primeras 2 horas y alcanza su valor mínimo en un tiempo de 6 horas. Las concentraciones en el equilibrio fueron de 4,3% y 51,5 % para el Cu(II) y Fe(III), respectivamente. Para un mejor entendimiento de los mecanismos que están involucrados en los procesos de adsorción, se modelaron estos datos cinéticos.

#### ***Modelo de pseudo primer orden***

En la Fig. 14 se puede apreciar la representación de los datos cinéticos de adsorción de los iones, a través de ecuación linealizada de pseudo primer orden, y las respectivas constantes en la Tabla 6. Los valores de  $R^2$ , 0.8218 para Cu(II) y 0.9477 para Fe(III) indican que el proceso de adsorción de este último se ajusta mejor al modelo, pues el valor de  $R^2$  se acerca a la unidad. Por otro lado, el valor del

$q_e$  calculado  $40,12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  es relativamente cercano al  $q_e$  experimental  $48,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y el valor de la  $K_{ad}$  que es igual a  $0,65 \text{ h}^{-1}$  guarda relación con la velocidad de relación. Estos resultados, sustentan que el proceso de adsorción de Fe(III) con el CA NF0,94-400, sigue el modelo cinético de pseudo primer orden, propuesto para la adsorción física de adsorbatos sobre materiales microporosos en fase líquida.

Lo anterior permitiría comprender el porqué de la diferencia en las capacidades de adsorción del CA NF0,94-400 que fue muy superior para el Cu(II),  $95,7 \%$ , y aquella para el Fe(III), que solo alcanzó un valor de  $48,5\%$ : probablemente los procesos de adsorción involucran en alguna extensión mecanismos diferentes. Los resultados de los trabajos de Wambu *et al.* [40] y Madhava *et al.* [42], concuerdan con los de esta investigación, al encontrar una pobre correlación de los datos cinéticos de la adsorción de Cu(II) con la ecuación de pseudo primer orden; cuando trabajaron con tierra usada en blanqueamiento y CA de residuos agrícolas de *Ceiba pentandra*, respectivamente. En ambas investigaciones se encontraron una buena correlación de los datos cinéticos de adsorción de Cu(II) con el modelo de pseudo segundo orden. Wambu *et al.*, además mostró que el proceso de adsorción de Cu(II) tenía una pobre correlación con el modelo de difusión intraparticular.

### ***Modelo de pseudo segundo orden***

De la representación de la correlación de los datos cinéticos de adsorción de los iones, mediante la ecuación linealizada de pseudo segundo orden (Fig. 15) se calcularon las constantes mostradas en la Tabla 7. En este caso los valores de  $R^2$  son muy cercanos a la unidad para ambos iones ( $0,9993$  y  $0,9999$ ), siendo para el Cu(II) más preciso. Los valores de  $q_e$  experimental y  $q_e$  calculado son muy cercanos y asimismo; las velocidades iniciales de los procesos de adsorción  $h$ , tienen valores elevados confirmando que ocurren rápidamente. Los resultados sugieren que el paso limitante del proceso de adsorción puede ser la quimisorción en lugar de la difusión intraparticular, como se verá más adelante.

### ***Modelo de difusión intraparticular***

Las Figs. 16 y 17, que muestran las gráficas de la ecuación de difusión intraparticular para el proceso

de adsorción de los iones sobre el CA, sirvieron para calcular las constantes exhibidas en la Tabla 8. Similar al caso del modelo de pseudo primer orden, los valores de  $R^2$  se alejan de la unidad, siendo para el Fe(III) el más alto (0,9018). Estos resultados indican que la adsorción de Cu(II) no sigue el modelo de difusión intraparticular, es decir, no involucra el transporte de masa. Mientras que para el Fe(III) podría tener alguna contribución, caracterizada por la difusión interna en la cual los iones penetran dentro de la estructura porosa del CA; lo que se deduce del análisis de la gráfica de la segunda porción lineal de la ecuación.

Finalmente, de los resultados obtenidos se puede establecer que las adsorciones de iones Cu(II) y Fe(III) por el CA NF0,94-400 siguen el modelo de pseudo segundo orden que involucra una quimisorción. El proceso de adsorción de Fe(III), además podría tener la contribución de la fisisorción en el CA NF0,94-400 microporoso y el transporte de masa.

### ***Isotermas de adsorción de los iones con el CA NF0,94-400***

✓ En la Fig. 18 (izquierda) es posible observar la isoterma de adsorción de Cu(II) obtenida con diferentes valores de  $C_0$  del ion, que corresponde al tipo H, subgrupo 2 según la clasificación de Giles [33]. Esta isoterma se caracteriza por una alta afinidad entre el adsorbato y el CA, mostrando una elevada capacidad de adsorción desde estados iniciales.

Por otro lado, se puede observar ✓ en la Fig. 18 (derecha) la isoterma de adsorción correspondiente al Fe(III), que en la clasificación de Giles corresponde al tipo L, subgrupo 2 y se asemeja al tipo I según la clasificación de la IUPAC o de Langmuir, que corresponde al proceso de adsorción en materiales microporosos.

### **5.2. Correlación de los datos experimentales con los modelos de isotermas**

✓ Con las Figs. 19-22, en las que se correlacionaron los datos experimentales de las isotermas de adsorción de los iones, con los modelos linealizados de Langmuir, Freundlich y Temkin; se calcularon las constantes que se muestran en la Tabla 9. En esta se observa que los valores del coeficiente de

correlación del modelo de Langmuir fueron muy cercanos a 1, más alto para el Cu(II), indicando que el proceso de adsorción se lleva a cabo en centros activos energéticamente equivalentes, formando una monocapa y en donde la energía de adsorción es constante en toda la superficie. En contraste, los datos de las isothermas no tuvieron buen ajuste con el modelo de Freundlich: como se puede observar los valores de  $R^2$  se alejan de la unidad. Esto es posible debido a que el CA NF0,94-400 es microporoso y los fenómenos de adsorción asociados a este tipo de materiales, correlacionan bien con el modelo de Langmuir. Sin embargo Madhava *et al.* [42], obtuvieron valores de  $R^2$  más cercanos a 1 para el modelo de Freundlich; 0,9903 frente a 0,9624 para el modelo Langmuir.

Respecto al modelo de Temkin, para el Fe(III) se obtuvo un valor de  $R^2$  algo cercano a 1, para el modelo calculado con el  $q_m$  de la ecuación de Langmuir y un valor mucho menor se obtuvo para el Cu(II), para el modelo calculado con el  $q_m$  de la ecuación de Freundlich. Estos resultados ponen en evidencia que el calor de adsorción de los iones tuvo influencia significativa en todo el proceso de adsorción.

Asimismo, las isothermas permitieron determinar las capacidades máximas de adsorción del CA NF0,94-400 sobre el Cu(II) que fue de 136,1  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de carbón y para el Fe(III) fue de 57,9  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de carbón.

### 5.3. Ensayos de desorción

El estudio de desorción llevado a cabo con HCl, cuyos resultados se exhiben en la Fig. 23, contribuyó a dilucidar el mecanismo del proceso de adsorción. Además, un proceso de adsorción permite recuperar el metal y la regeneración del CA.

✓ En la Fig. 23 se observa que la máxima desorción fue de 48,9 y 56,3%, para el Cu(II) y el Fe(III) respectivamente, ambos con una solución de HCl 0,05 M. La solución de HCl ataca mediante los iones  $\text{H}^+$  que favorecen el desplazamiento y conversión de las especies de cobre a clorocomplejos de cobre. En forma similar ocurre para el Fe(III), y del valor más alto de que se alcanzó para la desorción



de este ion, se puede intuir que el HCl es más eficaz en la reacción con este ion. El proceso de desorción sugiere visiblemente que el mecanismo de adsorción ocurre por intercambio iónico. Madhava *et al.* [42] obtuvieron valores más elevados de desorción de Cu(II): 78,4% con HCl 0,2M.

#### **5.4. Ensayos de adsorción con un efluente industrial**

##### ***Efecto de la masa del adsorbente sobre la adsorción***

✓ En la Fig. 24 se aprecian las gráficas de los resultados de los ensayos de adsorción con un efluente, realizados con 2 muestras de CA: NF0,54-300 y NF0,94-400. Se observa que a medida que aumenta la masa de CA, se incrementa el porcentaje de adsorción y es máxima con 0,1 g de CA por 100 mL de efluente. Estos resultados tienen coherencia con los obtenidos con los iones Cu(II) y Fe(III), bajo las mismas consideraciones de análisis. Cabe señalar que en el efluente se determinaron Fe y Cu totales.

Los CAs removieron cantidades considerables de cada metal 117,9 mg. g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> de Cu y 165,6 mg. g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> de Fe, con el CA NF0,94-400 teniendo en cuenta que el efluente contenía elevadas cantidades de Fe y Cu como se observa en la Tabla 21 del Apéndice; así como de acuerdo a las determinaciones que se hicieron para cada metal en el laboratorio; Cu (355,2 mg L<sup>-1</sup>) y Fe (745,7 mg L<sup>-1</sup>).

## VII. CONCLUSIONES

- Los CAs tuvieron buenas capacidades de adsorción sobre los iones Cu(II) y Fe(III), presentando una mayor capacidad para el primero. Con el CA NF0,94-400 se logró remover 95,7% de Cu(II) y 48,5% de Fe(III) a partir de una solución de 100 mg .L<sup>-1</sup>. En esta capacidad tuvieron influencia las condiciones de preparación de los CAs y básicamente la TA.
- La capacidad de adsorción se vio afectada por las características físicas y químicas de los CAs. Los carbones con mayor cantidad de microporos, cenizas y mayor cantidad de grupos ácidos, fueron los que presentaron mejores capacidades de adsorción.
- El proceso de adsorción de los iones Cu(II) y Fe(III) es muy rápido y la mayor cantidad de ion se adsorbe en 1 hora, lográndose el equilibrio en 6 horas.
- El pH tiene una influencia importante en el proceso de adsorción, valores bajos no favorecen la adsorción sobre todo de Cu(II). Los valores más altos de adsorción se obtuvieron a un pH de 5,0 para este ion y a pH de 6,0 para el Fe(III), y la adsorción tenía tendencia a disminuir cuando el pH tendía a la neutralidad. De acuerdo al análisis, el proceso de adsorción ocurre probablemente por un proceso de intercambio iónico.

El incremento de la masa de CA provoca un aumento del porcentaje de adsorción de los iones Cu(II) y Fe(III), hasta alcanzar un valor máximo a 0,1 g de CA/100 mL de solución o 10 g por litro y luego de este valor tiende a ser constante.

- Los datos cinéticos de la adsorción de iones Cu(II) y Fe(III) ajustaron bien con el modelo de pseudo segundo orden, indicando que el ocurre una quimisorción. En el caso del Fe(III), los datos tuvieron además cierta correlación con los modelos de pseudo primero orden y difusión intraparticular. Lo que evidencia que en el proceso de adsorción de este ion contribuyen además la fisorción y el transporte de masa.
- Las isoterma obtenida en el proceso de adsorción de Cu(II) corresponde al tipo H, subgrupo 2 según la clasificación de Giles y se caracteriza por una alta afinidad entre el adsorbato y el CA, mostrando

una elevada capacidad de adsorción desde estados iniciales. Mientras que para el Fe(III), corresponde al tipo L, subgrupo 2 y se asemeja al tipo I según la clasificación de la IUPAC o de Langmuir, que corresponde al proceso de adsorción en materiales microporosos como el CANF0,94-400.

- Los datos experimentales de adsorción de ambos iones, tuvieron una buena correlación con el modelo de Langmuir, indicando que el proceso de adsorción se lleva a cabo en centros activos energéticamente equivalentes, formando una monocapa. En el caso del Fe(III) además contribuye el calor de adsorción de los iones, por tener cierta correlación con el modelo de Temkin.
- Las capacidades máximas de adsorción del CA NF0,94-400 sobre el Cu(II) fue de 136,1 mg.g<sup>-1</sup> de carbón y para el Fe(III) fue de 57,9 mg.g<sup>-1</sup> de carbón.
- Los ensayos de desorción permitieron establecer que el proceso de adsorción ocurre por intercambio iónico.
- Los ensayos con el efluente resultaron en la remoción de cantidades considerables de cada metal 117,9 mg. g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> de Cu y 165,6 mg. g<sup>-1</sup><sub>CA</sub> de Fe, y se demostró que el CA NF0,94-400 es un buen adsorbente de metales.

## VII. REFERENCIALES

- [1] YUNUS, M., PAMUCOGLU, FIKRET KARGI. Elimination of Cu(II) toxicity by powered waste sludge unit treating Cu(II) containing synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*: 2007, 148, 274-280.
- [2] CASTAÑEDA, J.G. REDUCCIÓN DE HIERRO MANGANESO Y DETERGENTE EN EL AGUA POR MEDIO DE ARENA VERDE DE MANGANESO Y CARBÓN ACTIVADO. Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico de la Universidad de San Carlos de Guatemala, 2004.
- [3] COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment, CRS PressLLC, USA, 1999.
- [4] EPA, UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Wastewater technology fact sheet. Granular activated carbon adsorption and regeneration, APA 832-F-00-17, 2000.
- [5] PATRICK, J.W. Porosity in Carbons, UK: Halsted Press, 1995.
- [6] DELGADILLO, G. Obtención, Caracterización y posibilidades de uso de carbones activados a partir de materia prima novedosa. *Ciencia y Tecnología*: 2008, 10, 32-42.
- [7] DELGADILLO, G. y SUN KOU, M. R. Adsorción de fenol con carbones activados, preparados a partir de pepas de níspero de palo, por activación química. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 2009, 75 (1), 64-75.
- [8] DELGADILLO, G. Estudio de la textura de los carbones activados desarrollados a partir de pepas de níspero (*Mespilus germánica*). Presentado en: I Jornadas de Adsorción y Materiales Porosos. Facultad de Ingeniería de la Universidad Los Andes- Colombia, 2009.
- [9]. DELGADILLO, G. Preparación –Caracterización de carbones activados a partir de pepas de níspero de palo (*Mespilus communi*) y su aplicación como material adsorbente de fenol. Tesis para optar el Grado de Magister en Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú, 2011.
- [10] DUFFUS, J.H. “HEAVY METALS”- A MEANINGLESS TERM? *Pure Appl. Chem.*, 2002, 74 (5), pp.793-807.
- [11] *Contaminación con Metales Pesados - Ministerio de Salud* – Obtenido: 30/03/13.  
[www.minsa.gob.pe/portada/est\\_san/cmposq.htm](http://www.minsa.gob.pe/portada/est_san/cmposq.htm)
- [12] AGOUBORDE, L. Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales. Tesis para optar el Grado de Magister en Ciencias de Recursos Naturales de la Universidad de la Frontera de Temuco-Chile, 2008.
- [13] *Heavy Metal Toxicity - Print Version : Online ... - Life Extension* –Obtenido: 14/02/13.  
[www.lef.org/protocols/prtcls-txt/t-prtel-156.htm](http://www.lef.org/protocols/prtcls-txt/t-prtel-156.htm)
- [14] NRIAGU, J.O. Y PACÍAN, J.M. *Nature*, 333, 134-139 (1988).
- [15] BAIRD, C. *Environmental Chemistry*. 2nd Ed. W.H. Freeman & Company, New York, 1998.

557p.

- [16] **Heavy Metals - Lenntech** - Obtenido: 04/01/13.  
[www.lenntech.com](http://www.lenntech.com) › ... › Heavy metal removal
- [17] **El Perú podría ser el primer productor de *cobre* a nivel mundial ...**-Obtenido: 12/05/13  
[www.larepublica.pe/.../el-peru-podria-ser-el-primer-productor-de-cobre-...](http://www.larepublica.pe/.../el-peru-podria-ser-el-primer-productor-de-cobre-...)
- [18] **ESTANDARES AMBIENTALES - Ministerio del Ambiente** - Obtenido: 11/05/13  
[www.minam.gob.pe/index.php?option=com\\_content&view...id...](http://www.minam.gob.pe/index.php?option=com_content&view...id...)
- [19] **SHOUGANG HIERRO PERU - Minería del Perú** - Obtenido: 10/04/13  
[mineriadelperu.com/.../ranking-minero-2011-2012-shougang-hierro-per...](http://mineriadelperu.com/.../ranking-minero-2011-2012-shougang-hierro-per...)
- [20] MARSH, H. AND RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon, España: Elsevier Science & Technology Books (ed), 2006.
- [21] MARTÍN, J.M. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES Y VAPORES POR CARBONES. En Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante (Ed.). España: Espagrafic, 1990.
- [22] STRAND, G. Activated carbon for purification of alcohol – and some usefull distillations tips – Sweden: Malmon, 2001
- [23] DABROWSKI, A. *et al.* Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review. Chemospher: 2005, **58**: 1049-1070.
- [24] YANG, R., Adsorbents: Fundamentals and Applications, Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [25] MOLINA-SABIO, M. and RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2004, **24**, 15-25.
- [26] JAGTOYEN, M and DERBYSHIRE, F. Activated carbon from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. Carbon, 1998, **36**(7-8), 1085-1097.
- [27] IOANNIDOU, O. and ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursor for activated carbon production - A review. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2007, **11**, 1966-2005.
- [28] MENÉNDEZ, J.A and MARTÍN-GUILLÓN, I. Types of carbon adsorbents and their production. EL CARBÓN EN LA VIDA COTIDIANA: grafito, diamante, fullereno Obtenido: 18 de mayo del 2006.  
[www.oviedo.es/personales/carbon](http://www.oviedo.es/personales/carbon)
- [29] DISEÑO DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DE ESTIRENO MEDIANTE ADSORCIÓN AL... Fecha de consulta: 30 de marzo del 2006).  
<http://www.tdr.cesca.es/>
- [30] DO, D.D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics Vol. 2. London: Imperial College Press, 1998.

- [31] LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids. J. A. Chem. Soc., 1916, 38(11), 2221-2295.
- [32] HAMDAOUI, O. AND NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147, 401-411.
- [33] GILES, C.H. AND SMITH, D. A general treatment and clasification of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science, 1974, 47(3), 755-765.
- [34] LAGERGREN, S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24 (4), 1-39.
- [35] HO, Y. Adsorption Characteristics of Zinc-cyanide Complexes by Waste Brewery Biomass. Industrial & Engineering Chemistry, 2005, 11 (3), 478-479.
- [36] WEBER, W. J. AND MORRIS, J. C. Kinetic of Adsorption on carbon from solutions. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, 89, 31-59.]
- [37] CELIS DE, J.P.; VILLAVERDE, M.S., BONELLI, P.R.; AMADEO, N.F. Y CUKIERMAN, A.L. Remoción de cobre y cadmio mediante adsorción con carbones activados desarrollados en diferentes atmósferas de activación. Asades: Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, 2007, 11, 1.21-1.26.
- [38] SALAS, D.; MARZAL, N.; CÓRDOVA, V. Y RODRÍGUEZ, D. Estudio preliminar de adsorción de iones hierro con carbón activado de cascarón de coco. Tecnología Química, 2010, XXX (2), 108-116.
- [39] JIN-WHA, K.; MYOUNG-HOY, S.; DONG-SU, K.; SEUNG-MAN, S. AND YOUNG-SHIK, K. Production of granular activated carbón from waste walnut Shell and its adsorption characteristics for Cu<sup>+2</sup> ion. Journal of Hazardous Materials, 2001, B85, 301-315.
- [40] WAMBU, E.; MUTHAKIA, G.; WA-THIONG'O, J. AND SHIUNDU, P. Kinetics and thermodynamics of aqueous Cu(II) adsorption on heat regenerated spent bleaching earth. Bull.Chem. Soc. Ethiop, 2011, 25(2), 181-190.
- [41] AMUDA, O.S.; GIWA, A. A. AND BELLO, I.A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. Biochemical Engineering Journal, 2007, 36, 174-181.
- [42] MADHAVA, M.; RAMESH, A. PURNA, G; AND SESHAI, K. I.A. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentrand*a hulls. Journal of Hazardous Materials, 2006, B129, 123-129.

## VIII. APÉNDICE

### 8.1. Curvas de calibración de cobre y hierro

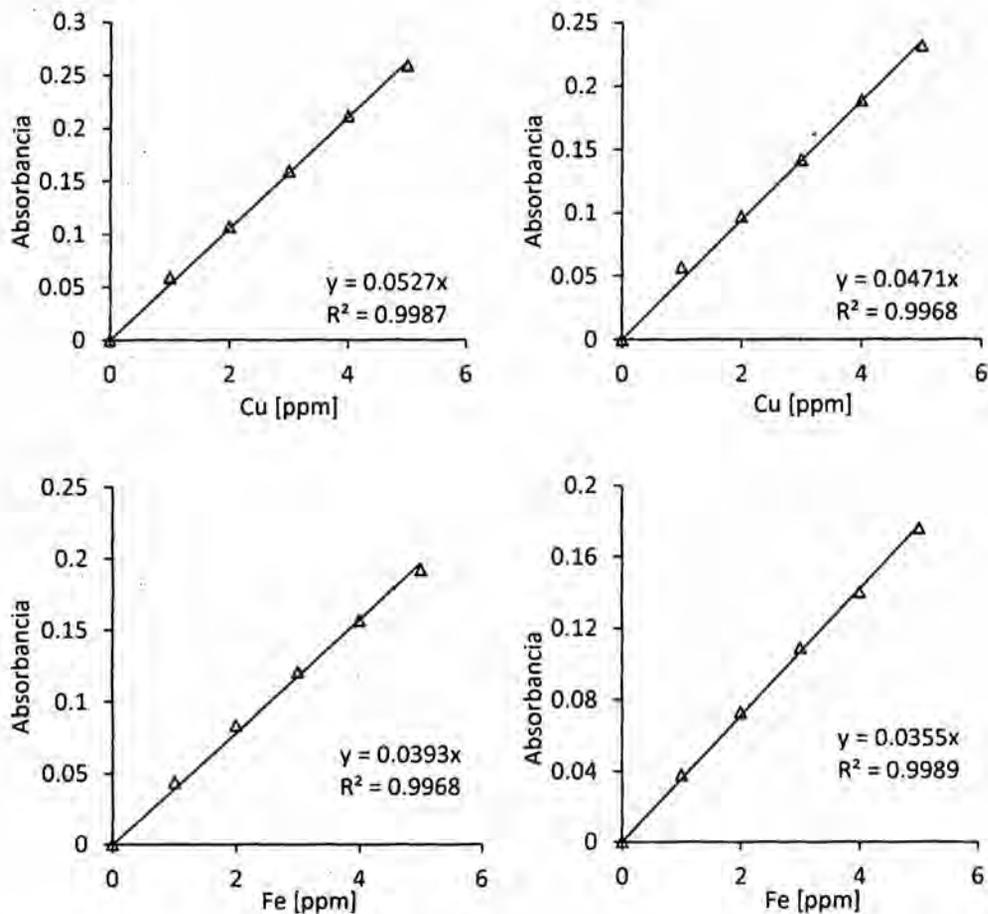


Fig. 25. Curvas de calibración de Cu y Fe.

Fuente: Elase  
Falta figura 25  
muestras Prof

### 8.2. Cálculos de las capacidades de adsorción

#### 8.2.1. Ejemplo de cálculo con el CANF0,94-400 y adsorción de Cu

##### Cálculo del % Adsorción

El procedimiento fue similar para todos los casos en que se tuvo que calcular el % Adsorción.

Absorbancia antes de la adsorción ( $A_0$ ) = 0,162

Absorbancia luego de la adsorción ( $A_f$ ) = 0,007

Como el factor de dilución (fD) es el mismo para ambos, se trabajó solo con las absorbancias.

Reemplazando valores en la ecuación (7):

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{0,1692 - 0,007}{0,1692} \cdot 100 = 95,9 \%$$

Este resultado debiera ser similar al calculado tomando en cuenta las concentraciones inicial y final:

Determinación de la  $C_0$  (concentración inicial):

De la ecuación de la curva de calibración en la ecuación de la recta:  $m = 0,0527$

$$C_0 = 0,1692 / 0,0527 = 3,07 \text{ mg}_{\text{Cu}}\text{L}^{-1} \text{ (fD)} = 3,21 \cdot (50/2) = 80,3 \text{ mg}_{\text{Cu}}\text{L}^{-1}$$

$$C_f = 0,007 / 0,0527 = 0,1328 \text{ mg}_{\text{Cu}}\text{L}^{-1} \text{ (fD)} = 0,1328 \cdot (50/2) = 3,32 \text{ mg}_{\text{Cu}}\text{L}^{-1}$$

Reemplazando valores en la ecuación (7):

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{80,3 - 3,32}{80,3} \cdot 100 = 95,9 \%$$

Como se observa los valores son exactamente iguales.

Este tipo de procedimiento no se puede aplicar cuando las diluciones de las soluciones inicial (antes del proceso de adsorción) y final (luego del proceso de adsorción) no son iguales, como en el caso del efluente.

### Cálculo del $q_e$ ( $\text{mgCu(II)} \text{ g}^{-1} \text{ CA}$ )

En la ecuación (8) reemplazamos valores:

$$q_e = \frac{(80,3 - 3,3207) \cdot \text{mg}_{\text{Cu(II)}}\text{L}^{-1}}{0,05 \text{ g}} \cdot 0,05 \text{ L} = 76,98 \text{ mg}_{\text{Cu(II)}} \cdot \text{g}_{\text{CA}}^{-1}$$

Tabla 10. Resultados de las lecturas y de los cálculos de los ensayos de adsorción de Cu(II)

CA	Absorbancia	$W_{\text{CA}}$ (g)	Lecturas en la curva ( $\text{mg}_{\text{Cu}}\text{L}^{-1}$ )	$C_f$ ( $\text{mg}_{\text{Cu}}\text{L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg}_{\text{Cu}}\text{L}^{-1}$ )
NF0,54-300	0,069	0,0501	1,3093	32,7325	47,4726
NF0,54-400	0,071	0,0502	1,3473	33,6812	46,6188
NF0,54-500	0,056	0,0503	1,0626	26,5655	53,4140
NF0,67-300	0,049	0,0501	0,9298	23,2448	57,0552
NF0,67-400	0,01	0,0500	0,1898	4,7438	75,5562
NF0,67-500	0,023	0,0500	0,4364	10,9108	69,3892
NF0,94-300	0,026	0,0500	0,4934	12,3346	67,9654
NF0,94-400	0,007	0,0500	0,1328	3,3207	76,9793
NF0,94-500	0,029	0,0502	0,5503	13,571	66,4632

Cu(II):  $C_0 = 80,3 \text{ mg}_{\text{Cu(II)}}\text{L}^{-1}$ ,  $A_0 = 0,169$ ,  $fD = 50/2$   $V_{\text{solución}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\lambda = 324 \text{ nm}$ .

Tabla 11. Resultados de las lecturas y de los cálculos de los ensayos de adsorción de Fe (III)

CA	Absorbancia	$W_{CA}$ (g)	Lecturas en la curva ( $mg_{Fe} L^{-1}$ )	$C_f$ ( $mg_{Fe} L^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg_{Fe} L^{-1}$ )
NF0,54-300	0,0874	0,05	2,2239	55,5980	24,2020
NF0,54-400	0,0739	0,05	1,8804	47,0102	32,7898
NF0,54-500	0,0753	0,05	1,9160	47,9008	31,8992
NF0,67-300	0,0721	0,05	1,8346	45,8651	33,9349
NF0,67-400	0,0679	0,05	1,7277	43,1934	36,6066
NF0,67-500	0,0686	0,05	1,7455	43,6387	36,1613
NF0,94-300	0,0801	0,05	2,0382	50,9542	28,8458
NF0,94-400	0,0644	0,05	1,6387	40,9669	38,8331
NF0,94-500	0,0698	0,05	1,7761	44,4020	35,3980

Fe(III): $C_0 = 79,8 mg_{Fe(III)} L^{-1}$ ,  $A_0 = 0,125$ ,  $fD = 50/2$ ,  $V_{solución} = 50 mL$ ,  $\lambda = 248 nm$ .

Tabla 12. Resultados de las lecturas y de los cálculos de los ensayos de determinación del tiempo de equilibrio de adsorción con el CA NF0,94-500, para el Cu (II).

Tiempo (h)	Absorbancia	$W_{CA}$ (g)	Lecturas en la curva ( $mg_{Fe} L^{-1}$ )	$C_f$ ( $mg_{Fe} L^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg_{Fe} L^{-1}$ )
0	0,2108	0,1	4,000	100	0
0,5	0,0843	0,1	1,600	39,99	60,00
1,0	0,0527	0,1	1,000	25,00	75,00
1,5	0,038	0,1	0,7211	18,03	82,00
2,0	0,03	0,1	0,5693	14,23	86,00
3,0	0,0253	0,1	0,4801	12,00	88,00
4,0	0,0228	0,1	0,4326	10,82	89,20
6,0	0,0091	0,1	0,1727	4,32	95,70
24,0	0,009	0,1	0,1708	4,27	95,80

Cu(III): $C_0 = 100 mg_{Cu(II)} L^{-1}$ ,  $A_0 = 0,2108$ ,  $fD = 50/2$ ,  $V_{solución} = 100 mL$ ,  $\lambda = 324$

Tabla 13. Resultados de las lecturas y de los cálculos de los ensayos de determinación del tiempo de equilibrio de adsorción con el CA NF0,94-500, para el Fe(III).

Tiempo (h)	Absorbancia	$W_{CA}$ (g)	Lecturas en la curva ( $mg_{Fe} L^{-1}$ )	$C_f$ ( $mg_{Fe} L^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg_{Fe} L^{-1}$ )
0	0,1572	0,1	4,000	100,00	0,0
0,5	0,1258	0,1	3,200	80,00	20,0
1,0	0,1069	0,1	2,720	68,00	32,0
1,5	0,022	0,1	2,600	65,00	35,0
2,0	0,0970	0,1	2,468	61,70	38,3
3,0	0,0940	0,1	2,392	59,80	40,2
4,0	0,0849	0,1	2,160	54,00	46,0
6,0	0,0810	0,1	2,060	51,50	48,5
24,0	0,0817	0,1	2,080	52,00	48,0

Fe(III): $C_0 = 100 mg_{Fe(III)} L^{-1}$ ,  $A_0 = 0,1572$ ,  $fD = 50/2$ ,  $V_{solución} = 100 mL$ ,  $\lambda = 248 nm$ .

Tabla 14. Resultados de las lecturas y de los cálculos de los ensayos de adsorción variando el pH con el CA NF0,94-500, para el Cu(II).

pH	Absorbancia	Adsorción (%)
1	0,1602	24
2	0,1433	32
3,5	0,1518	28
4	0,0091	95,7
6	0,0232	89

Cu(II):Co = 100 mg<sub>Cu(II)</sub>L<sup>-1</sup>, Ao = 0,2108, fD = 50/2, Vsolución = 100 mL, λ = 324 nm.

Tabla 15. Resultados de las lecturas y de los cálculos de los ensayos de adsorción variando el pH con el CA NF0,94-500, para el Fe(III).

pH	Absorbancia	Adsorción (%)
1	0,1258	20
2	0,1022	35
3,5	0,0817	48
4	0,0865	45
6	0,0810	48,5
6,5	0,0817	48

Fe(III):Co = 100 mg<sub>Fe(III)</sub>L<sup>-1</sup>, Ao = 0,1572, fD = 50/2, Vsolución = 100 mL, λ = 248 nm.

Tabla 16. Resultados de las lecturas y de los cálculos de los ensayos de adsorción variando la masa del CA NF0,94-500, para el Cu(II).

W <sub>CA</sub> (g)	Absorbancia	Adsorción (%)
0,05	0,0738	65
0,1	0,0091	95,7
0,15	0,0040	98,1
0,2	0,0008	99,6

Cu(II):Co = 100 mg<sub>Cu(II)</sub>L<sup>-1</sup>, Ao = 0,2108, fD = 50/2, Vsolución = 100 mL, λ = 324 nm.

Tabla 17. Resultados de las lecturas y de los cálculos de los ensayos de adsorción variando la masa del CA NF0,94-500, para el Fe(III).

W <sub>CA</sub> (g)	Absorbancia	Adsorción (%)
0,05	0,1316	16,3
0,1	0,0810	48,5
0,15	0,0780	50,4
0,2	0,0751	52,2

Fe(III):Co = 100 mg<sub>Fe(III)</sub>L<sup>-1</sup>, Ao = 0,1572, fD = 50/2, Vsolución = 100 mL, λ = 248 nm.

Tabla 18. Resultados de las lecturas y de los cálculos de las isothermas de adsorción de Cu(II), con el CA NF = 0;94-400

$C_0$ ( $\text{mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Absorbancia	$W_{\text{CA}}$ (g)	Lecturas en la curva ( $\text{mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$C_f$ ( $\text{mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{L}^{-1}$ )
50	0,0085	0,05	0,1612	4,0	46,0
100	0,0091	0,05	0,1727	4,3	95,7
200	0,1794	0,05	3,4042	85,1	114,9
300	0,3636	0,05	6,8994	172,5	112,6
400	0,5647	0,05	10,7154	267,9	134,7
500	0,7671	0,05	14,5560	363,9	136,1

$fD = 50/2$ ,  $V_{\text{solución}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\lambda = 324 \text{ nm}$ .

Tabla 19. Resultados de las lecturas y de los cálculos de las isothermas de adsorción de Fe(III), con el CA NF = 0;94-400

$C_0$ ( $\text{mg}_{\text{Fe}} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Absorbancia	$W_{\text{CA}}$ (g)	Lecturas en la curva ( $\text{mg}_{\text{Fe}} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$C_f$ ( $\text{mg}_{\text{Fe}} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg}_{\text{Fe}} \cdot \text{L}^{-1}$ )
50	0,0373	0,05	0,948	23,7	26,3
100	0,0810	0,05	2,06	51,5	48,5
200	0,2229	0,05	5,672	141,8	58,2
300	0,3812	0,05	9,70	242,5	57,5
400	0,5375	0,05	13,676	341,9	58,1
500	0,6950	0,05	17,684	442,1	57,9

$fD = 50/2$ ,  $V_{\text{solución}} = 50 \text{ mL}$ ,  $\lambda = 324 \text{ nm}$ .

Tabla 20. Resultados de las lecturas y de los cálculos de los ensayos con el efluente.

Cu	Absorbancia	$W_{\text{CA}}$ (g)	Lecturas en la curva ( $\text{mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$C_f$ ( $\text{mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Adsorción (%)
CANF0,54-300	0,1271	0,025	2,4118	344,544	3,0
	0,114	0,05	2,1632	309,024	13,0
	0,0930	0,1	1,7653	252,192	29,0
CANF0,94-400	0,122	0,025	2,3124	330,336	7,0
	0,0943	0,05	1,7902	255,744	28,0
	0,0839	0,1	1,5913	227,328	36,0
Fe	Absorbancia	$W_{\text{CA}}$ (g)	Lecturas en la curva ( $\text{mg}_{\text{Fe}} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$C_f$ ( $\text{mg}_{\text{Fe}} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Adsorción (%)
CANF0,54-300	0,1850	0,025	4,7083	672,621	9,8
	0,1701	0,05	4,3273	618,185	17,1
	0,1680	0,1	4,2748	610,728	18,1
CANF0,94-400	0,1781	0,025	4,5309	647,268	13,2
	0,1649	0,05	4,1968	599,543	19,6
	0,1596	0,1	4,0611	580,155	22,2

$C_0 = 355,2 \text{ mg}_{\text{Cu}} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C_0 = 745,7 \text{ mg}_{\text{Fe}} \cdot \text{L}^{-1}$   $fD \text{ Cu y Fe (total)} = 50/0,35$ ,  $fD \text{ efluente Cu y Fe} = 100/0,778$ ,  $V_{\text{solución}} = 100 \text{ mL}$

Tabla 21. Reporte de contenido de metales en un efluente minero (Lab. PLENGE).

Metal	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni
Contenido (ppm)	<1	350	807	<1	47	7	<1	9	1

## IX. ANEXOS

### 9.1. Características físico-químicas de los CAs



Fig. 26. Aspecto del CA serie NF.  
[Tomada de DELGADILLO, G. 2011].

Tabla 22. Comparación del Análisis próximo del precursor y los CAs [9].

Análisis próximo (% en peso)				
Muestra	Humedad	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
Precursor	2,93	81,33	0,46	15,28
NF0,54-300	2,71	43,58	9,56	44,15
NF0,54-500	2,28	36,68	9,60	51,44
NF0,67-400	2,91	26,91	12,47	57,71
NF0,67-500	2,6	26,84	12,18	58,38
NF0,94-400	2,02	21,81	12,66	58,95
NF0,94-500	2,86	21,70	8,53	59,01

Tabla 23. Grupos ácidos y básicos de los carbonos activados [9].

CA	Grupos ácidos (mmol g <sup>-1</sup> )	Grupos básicos (mmol g <sup>-1</sup> )
NF0,54-300	1,71	ND
NF0,54-400	1,67	ND
NF0,54-500	1,42	0,26
NF0,67-300	1,08	ND
NF0,67-400	1,13	0,36
NF0,67-500	0,66	0,34
NF0,94-300	0,92	0,4x10 <sup>-2</sup>
NF0,94-400	1,28	0,26
NF0,94-500	1,27	0,37x10 <sup>-1</sup>

ND = no detectado

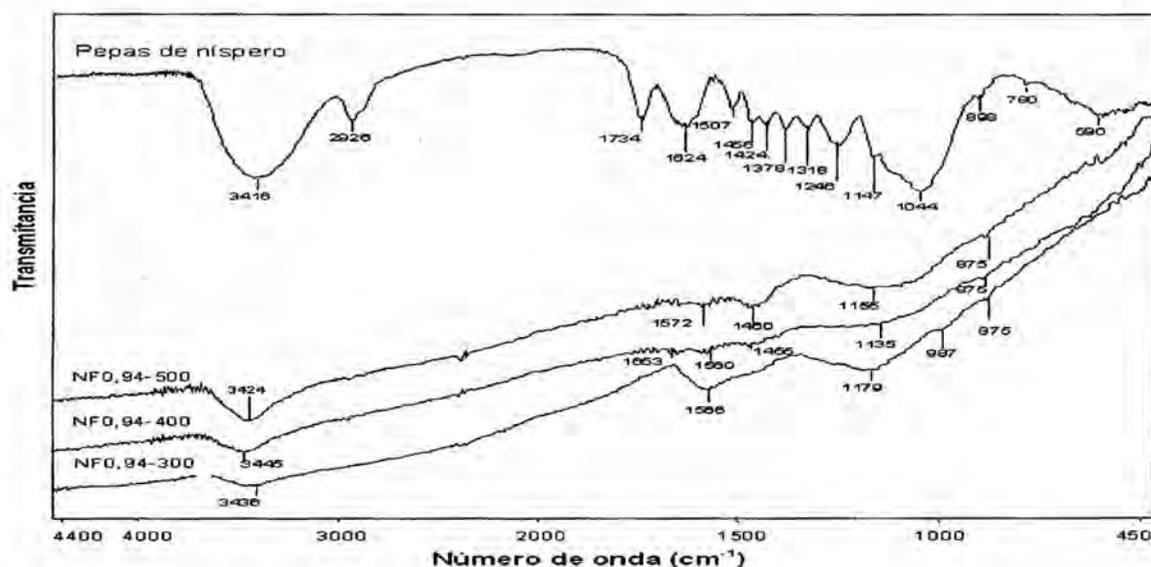


Fig. 27. Espectros FTIR del precursor y de los carbones activados de la serie NF0,94 obtenidos a diferentes temperaturas de activación [Tomada de DELGADILLO, G. 2011].

Tabla 24. Bandas del espectro FTIR de los carbones activados de la serie NF0,94 y asignaciones [9].

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3436, 3445, 3424	Tensión del enlace O-H fenólico
1653	Tensión del enlace C=O quinónico o C=C vinílico o aromático
1566, 1560, 1572	Vibración combinadas de tensión del enlace C=O conjugado y de anillos aromáticos
1455, 1460	
1179, 1135, 1155	Tensión del H enlazado a grupos P=O de fosfatos o polifosfatos o tensión en enlaces P-O-C (aromático)
875	Flexión fuera del plano, del enlace C-H de anillo aromático
987	Tensión en vinilo -CH=CH <sub>2</sub>

Tabla 25. Características texturales de los carbones activados de la serie NF [9].

CA	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{Ptotal}$ (cc g <sup>-1</sup> )	$V_{micro}$ (cc g <sup>-1</sup> )	$V_{meso}$ (cc g <sup>-1</sup> )	$DP_{BET}$ (Å)
NF0,54-300	535	0,24	0,21	0,03	17,9
NF0,54-400	587	0,26	0,23	0,03	17,7
NF0,54-500	570	0,29	0,22	0,07	20,4
NF0,67-300	668	0,32	0,25	0,07	19,2
NF0,67-400	735	0,40	0,34	0,06	21,8
NF0,67-500	724	0,34	0,29	0,05	18,8
NF0,94-300	677	0,38	0,31	0,07	22,5
NF0,94-400	849	0,5	0,38	0,12	23,6
NF0,94-500	963	0,46	0,37	0,09	19,1



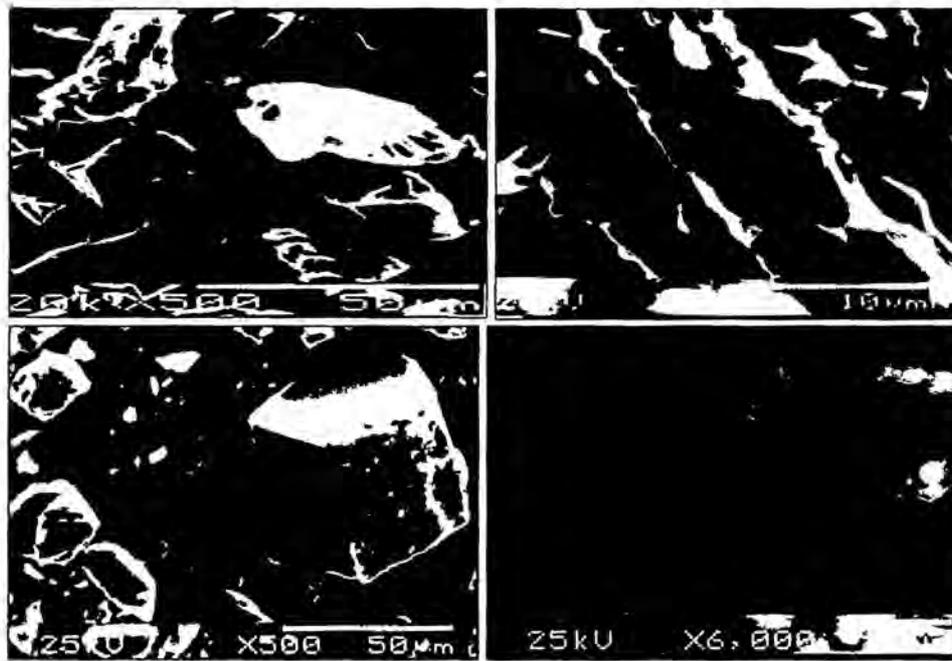


Fig. 28. Microfotografías SEM de los carbones activados NF0,54-300 con aumentos 500x (superior izquierda) y 4300x (superior derecha); NF0,94-500 con aumentos 500x (inferior izquierda) y 6000x (inferior derecha) [Tomada de DELGADILLO, G. 2011].