

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



MODIFICACIÓN DE LA CAPACIDAD ADSORBENTE DE FIBRAS DE CARBÓN
ACTIVADO PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS

Por:

HÉCTOR JAVIER AMÉZQUITA GARCÍA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Procesos Sustentables

Julio, 2010

MODIFICACIÓN DE LA CAPACIDAD ADSORBENTE DE FIBRAS
DE CARBÓN ACTIVADO PARA LA ELIMINACIÓN DE
METALES PESADOS

Aprobación de la tesis:

Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova
Asesor

Dra. Mara Selene Berber Mendoza
Asesora

Dra. Ma. Teresa Garza González
Comité

Dra. Martha A. Suárez Herrera
Comité

Dr. Ricardo Gómez González
Comité

RESUMEN

Héctor Javier Amézquita García

Fecha de Graduación: Julio, 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **MODIFICACIÓN DE LA CAPACIDAD ADSORBENTE DE FIBRAS DE CARBÓN ACTIVADO PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS.**

Número de páginas: 124

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.

Área de Estudio: Procesos Sustentables.

Propósito y Método del Estudio: El objetivo principal de este trabajo es estudiar la adsorción de los iones Ni(II), Pb(II) y Zn(II) sobre fibras de carbón activado (FCA) en las formas de tela y fieltro. Los efectos de la oxidación de los adsorbentes, la temperatura y pH de la solución sobre la capacidad de adsorción fueron estudiadas mediante un diseño de experimentos. Para un mayor entendimiento de la reversibilidad de la adsorción, el proceso de desorción de los metales níquel y zinc fue realizado. Finalmente se determinó cuál es el efecto de la presencia de dos iones en la solución sobre la capacidad de adsorción individual de los metales pesados.

Contribuciones y Conclusiones: Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, demostraron que la FCA AW1104 (lote 2), elaborada a partir del precursor poliacrilonitrilo, fue la que presentó una mayor capacidad para adsorber Ni(II) y Zn(II) en solución acuosa. La capacidad de adsorción se incrementó al oxidar las fibras con soluciones de HNO₃, debido al incremento en la concentración de los sitios ácidos totales, especialmente sitios carboxílicos. Además, utilizando la metodología de superficie de respuesta, se obtuvieron las condiciones óptimas de adsorción (pH=6, T=25°C y una oxidación de la FCA con soluciones al 15% de HNO₃). Los estudios de desorción mostraron que la adsorción que se lleva a cabo entre la FCA y los cationes Ni(II) y Zn(II) es parcialmente reversible en ambos casos. Finalmente, en los estudios de adsorción competitiva se obtuvo que el Ni(II), Zn(II) y Pb(II) compiten por los mismos sitios activos en la FCA y por tanto, la capacidad de adsorción de un ion se ve afectada por la presencia del otro en solución acuosa.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

A las becas otorgadas por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CVU: 267266) y el Espacio Común de Educación Superior (ECOES)- Grupo Santander cuyo apoyo económico fue indispensable para la realización de esta Tesis.

A mi coasesora de Tesis, la Dra. María Selene Berber Mendoza, por su disposición en todo momento en el Laboratorio, sus consejos y revisiones hechas a la Tesis, así como la perseverancia y paciencia que tuvo durante el proyecto, de la cual estoy profundamente agradecido.

A mi asesor de Tesis, el Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova por su apoyo en todo momento, sus revisiones a la Tesis y sus consejos profesionales tan valiosos.

A la Dra. Azucena Minerva García León por su apoyo y contribuciones en el área de diseño de experimentos. A la M. C. Diana Bustos Martínez por su atención en el Laboratorio de Ingeniería Química I. Al Dr. Roberto Leyva Ramos por haberme permitido realizar la fase experimental en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Centro de Investigación y Estudios de Posgrado de la UASLP. A la Química Laura Fuentes Rubio por su apoyo en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica. A mis compañeros de laboratorio Jacob, Valente, Elizabeth, Eduardo, Erika, Raúl, Iván, Alberto, Nahúm, Alma, Betty, Dolores y Jovita, de quienes he aprendido muchas cosas, entre ellas el trabajo en armonía y apoyo en equipo. Por último, a mis compañeros de Maestría: Daniel, Iván Cárdenas, Iván Martínez, Diana, Laura, Nereyda, Lina, Nancy, Juan José y Severo por su valiosa compañía y amistad brindada en estos dos años de maestría.

DEDICATORIA

A mis padres Héctor y María, quienes me inculcaron los valores necesarios para seguir en el camino correcto, con humildad, perseverancia y pasión para lograr lo que uno quiere en la vida.

A mis hermanos David, Sanjuana y Brenda, y mis amigos Jacob, Sanjuana, Luisaldo y Valente, con quienes espero seguir compartiendo buenos momentos y aprender de sus personalidades únicas y tan llenas de esperanzas.

"Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow. The important thing is not to stop questioning" – Albert Einstein

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR METALES PESADOS	1
1.1.1. Métodos de remoción de metales pesados en soluciones acuosas	2
1.1.2. Adsorción sobre Carbón Activado	4
1.1.3. Fibras de carbón activado	5
1.2. ANÁLISIS DE LITERATURA.....	7
1.3. JUSTIFICACIÓN.....	9
1.4. HIPÓTESIS	11
1.5. OBJETIVO GENERAL.....	11
1.6. OBJETIVOS PARTICULARES	11
2. CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS.....	12
2.1. ADSORCIÓN	12
2.2. FACTORES QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN	13
2.2.1. Propiedades de textura	14
2.2.2. Sitios activos	14
2.2.3. Carga superficial y Punto de Carga Cero (PCC)	17
2.3. MODELOS DE ADSORCIÓN	18
2.3.1. Modelo de Langmuir (LA)	18
2.3.2. Modelo de Freundlich (FR)	19
2.3.3. Modelo de Redlich-Peterson (RP)	20
2.3.4. Modelo de Langmuir competitivo (LAC)	20
2.3.5. Modelo de Langmuir competitivo modificado (LACM)	21
2.3.6. Isotherma de Freundlich ampliada (FRA)	21
2.3.7. Modelo de Sheindorf – Rebuhn - Sheintuch (SRS)	22
2.3.8. Modelo de Redlich-Peterson competitivo (RPC)	22
2.3.9. Modelo de Redlich-Peterson competitivo modificado (RPCM)	23
2.4. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS	23
2.5. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	25
3. CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS	27
3.1. REACTIVOS	27
3.1.1. Soluciones preparadas	27
3.2. MATERIALES.....	28
3.2.1. Fibras de carbón activado (FCA)	28
3.2.2. Equipo de laboratorio	28
3.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
3.3.1. Tratamiento de las FCA	29
3.3.2. Oxidación de las FCA	29
3.3.3. Caracterización de la FCA	30
3.3.3.1. Análisis por fisisorción de nitrógeno	30
3.3.3.2. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	32
3.3.3.3. Determinación de los sitios activos	32
3.3.3.4. Determinación del PCC	34
3.3.4. Método de análisis de Ni(II), Pb(II) y Zn(II) por espectrofotometría de absorción atómica	36
3.3.5. Obtención de los datos experimentales de la isoterma de adsorción	37
3.3.6. Obtención de los datos experimentales de la isoterma de desorción	38
3.3.7. Evaluación del efecto de diversas variables por medio de un diseño de experimentos	39

3.3.8.	Estudios de adsorción competitivos.....	40
3.3.9.	Disposición de los residuos.....	41
4.	CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
4.1.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	42
4.2.	PROPIEDADES DE TEXTURA	43
4.3.	PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS	45
4.4.	SELECCIÓN DE LA MEJOR FCA PARA LA ADSORCIÓN DE Ni^{2+} Y Zn^{2+}	49
4.4.1.	Isotermas de adsorción	49
4.4.2.	Adsorción de níquel sobre FCAs modificadas y sin modificar	50
4.4.3.	Adsorción de zinc sobre FCAs modificadas y sin modificar	55
4.5.	DESORCIÓN.....	61
4.6.	DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	68
4.6.1.	Níquel.....	68
4.6.2.	Zinc	74
4.7.	ADSORCIÓN COMPETITIVA	78
4.7.1.	Isotermas individuales de adsorción	78
4.7.2.	Isotermas de adsorción competitivas	82
4.7.2.1.	Sistema competitivo Pb^{2+} - Ni^{2+}	85
4.7.2.2.	Sistema competitivo Ni^{2+} - Zn^{2+}	88
5.	CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	93
6.	CAPÍTULO 6: RECOMENDACIONES	94
	BIBLIOGRAFÍA	95
	APÉNDICES	100
	<i>APÉNDICE A – EJEMPLOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO SOBRE LAS FCA</i>	101
	<i>APÉNDICE B – CÁLCULO Y DATOS EXPERIMENTALES DE LOS SITIOS ACTIVOS</i>	103
	<i>APÉNDICE C – CÁLCULO Y DATOS EXPERIMENTALES DEL PCC Y LA CARGA SUPERFICIAL</i>	110
	<i>APÉNDICE D – DATOS EXPERIMENTALES DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA LA SELECCIÓN DE LA MEJOR FCA.</i>	114
	<i>APÉNDICE E – DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN DEL NÍQUEL Y ZINC.</i>	116
	<i>APÉNDICE F – CÁLCULO DE LA RELACIÓN ENTRE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE NÍQUEL Y ZINC CON RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN DE SITIOS ACTIVOS.</i>	117
	<i>APÉNDICE G – DATOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS DE LAS ISOTERMAS DE DESORCIÓN.</i>	119
	<i>APÉNDICE H – DATOS EXPERIMENTALES DE LOS DISEÑOS DE EXPERIMENTOS.</i>	121
	<i>APÉNDICE I – DATOS EXPERIMENTALES DE LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN COMPETITIVA.</i>	123

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
TABLA 1 - Diseño de experimentos básico.....	26
TABLA 2 - Aplicaciones de los diversos equipos de laboratorio.....	28
TABLA 3 - Condiciones de operación del espectrofotómetro de absorción atómica.....	37
TABLA 4 - Rangos experimentales y niveles de las variables independientes.....	40
TABLA 5 - Concentraciones iniciales de los metales	41
TABLA 6 - Propiedades de textura de las diferentes Fibras de Carbón Activado (FCA)	44
TABLA 7 - Propiedades fisicoquímicas de las diferentes FCA	46
TABLA 8 - Parámetros ajustados de las isothermas de Langmuir (LA), Freundlich (FR) y Redlich-Peterson (RP) a pH=6 y 25°C.....	50
TABLA 9 - Análisis de varianza (ANOVA) para los datos experimentales del níquel.....	69
TABLA 10 - Modelo de regresión de la superficie de respuesta del níquel	70
TABLA 11 - ANOVA para los datos experimentales del zinc.....	74
TABLA 12 - Modelo de regresión de la superficie de respuesta del zinc.....	75
TABLA 13 - Valores de las constantes de la isoterma de Redlich-Peterson a 25°C.....	80
TABLA 14 - Ajustes de los parámetros de los modelos competitivos	84
TABLA I - Datos experimentales de los sitios activos de las diferentes FCA	105
TABLA II - Datos experimentales para el cálculo del Punto de Carga Cero (PCC) de las diferentes FCA.....	113
TABLA III - Datos experimentales de las isothermas de adsorción a pH=6 y T=25°C, para la selección de la mejor FCA.....	114
TABLA IV - Resultados del análisis de la relación entre capacidad de adsorción y sitios activos.....	118
TABLA V - Datos experimentales de las isothermas de desorción.....	119
TABLA VI (a) - Datos experimentales del diseño de experimentos del Ni ²⁺	121
TABLA VI (b) - Datos experimentales del diseño de experimentos del Zn ²⁺	122
TABLA VII (a) - Datos experimentales del sistema competitivo Ni ²⁺ -Zn ²⁺	123
TABLA VII (b) - Datos experimentales del sistema competitivo Pb ²⁺ -Ni ²⁺	124

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1 – Estructura porosa de los diferentes tipos de carbón activado: (a) Carbón Activado Granular (CAG) y Carbón activado en Polvo (CAP), (b) Fibras de Carbón Activado (FCA).....	6
Figura 2 – Posibles grupos funcionales oxigenados en la superficie de carbón activado.	15
Figura 3 – Representación esquemática del adsorbedor de lote.....	37
Figura 4 – Micrografías de las FCA tipo fieltro y tela, sin modificar (a y c) y modificadas (b y d), respectivamente.....	42
Figura 5 – Gráfica de distribución de la carga superficial de las FCA.	48
Figura 6 – Relación gráfica entre el Punto de Carga Cero (PCC) y los Sitios Ácidos Totales (SAT).	48
Figura 7 – Isotermas de adsorción del Ni ²⁺ sobre las FCA sin oxidar.....	51
Figura 8 – Isotermas de adsorción del Ni ²⁺ sobre las FCA a) AW1104 y b) ACN 211-15 oxidadas.	53
Figura 9 – Correlaciones de variación de la capacidad de adsorción del níquel con respecto a los sitios a) carboxílicos, b) lactónicos, c) fenólicos y d) ácidos totales.	54
Figura 10 – Isotermas de adsorción del Zn ²⁺ sobre las FCA no oxidadas.	56
Figura 11 – Tendencia de incremento en la afinidad para adsorber zinc al disminuir la relación SAT/SBT.	58
Figura 12 – Isotermas de adsorción del Zn ²⁺ sobre las FCA a) AW1104 y b) ACN 211-15 oxidadas.	59
Figura 13 – Correlaciones de variación de la capacidad de adsorción del zinc con respecto a los sitios a) carboxílicos, b) lactónicos, c) fenólicos y d) ácidos totales.	60
Figura 14 – Ilustración del proceso de adsorción-desorción desde el punto de vista de lo retenido por la partícula.....	62
Figura 15 – Isotermas de adsorción-desorción de Ni(II) sobre la FCA AW1104 7.5% (2) a 25°C (Punto de vista de lo retenido por la partícula).....	63
Figura 16 – Isotermas de adsorción-desorción de Zn(II) sobre la FCA AW1104 7.5% (2) a 25°C (Punto de vista de lo retenido por la partícula).....	63
Figura 17 – Ilustración del proceso de adsorción-desorción desde el punto de vista de lo liberado por la partícula. Proceso no reversible a) y totalmente reversible b).....	65
Figura 18 – Isotermas de adsorción-desorción de Ni(II) sobre la FCA AW1104 7.5% (2) a 25°C (Punto de vista de lo liberado por la partícula).	66
Figura 19 – Isotermas de adsorción-desorción de Zn(II) sobre la FCA AW1104 7.5% (2) a 25°C (Punto de vista de lo liberado por la partícula).	66
Figura 20 – Gráfico normal de los residuos para el modelo de regresión del níquel.	71
Figura 21 – Gráfico de residuales Vs valores ajustados para el modelo de regresión del níquel.....	71
Figura 22 – Efecto del pH y grado de oxidación a T = 15 °C en la capacidad de adsorción del Ni ²⁺ sobre la FCA AW1104, lote 2.....	73
Figura 23 – Efecto del pH y grado de oxidación a T = 35 °C en la capacidad de adsorción del Ni ²⁺ sobre la FCA AW1104, lote 2.....	73
Figura 24 – Gráfico normal de los residuos para el modelo de regresión del zinc.....	75
Figura 25 – Gráfico de residuales Vs valores ajustados para el modelo de regresión del zinc.	76
Figura 26 – Efecto del pH y grado de oxidación a T = 15 °C en la capacidad de adsorción del Zn ²⁺ sobre la FCA AW1104, lote 2.	77

Figura 27 – Efecto del pH y grado de oxidación a T = 15 °C en la capacidad de adsorción del Zn ²⁺ sobre la FCA AW1104, lote 2.	77
Figura 28 – Isotermas individuales de adsorción de Pb(II) y Ni(II) sobre la FCA AW1104 – 15%, lote 2.	79
Figura 29 – Isotermas individuales de adsorción de Ni(II) y Zn(II) sobre la FCA AW1104 – 15%, lote 2.	79
Figura 30 – (a) Superficie de adsorción de Pb(II) sobre FCA en presencia de Ni(II). (b) Isotherma de adsorción de Pb(II) a diferentes isoconcentraciones de Ni(II), pH = 4 y T = 25°C.	86
Figura 31 – (a) Superficie de adsorción de Ni(II) sobre FCA en presencia de Pb(II). (b) Isotherma de adsorción de Ni(II) a diferentes isoconcentraciones de Pb(II), pH = 4 y T = 25°C.	87
Figura 32 – (a) Superficie de adsorción de Ni(II) sobre FCA en presencia de Zn(II). (b) Isotherma de adsorción de Ni(II) a diferentes isoconcentraciones de Zn(II), pH = 6 y T = 25°C.	89
Figura 33 – (a) Superficie de adsorción de Zn(II) sobre FCA en presencia de Ni(II). (b) Isotherma de adsorción de Zn(II) a diferentes isoconcentraciones de Ni(II), pH = 6 y T = 25°C.	92
Figura A – Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77.35 °K sobre la FCA AW1104 – 0% (2).	101
Figura B – Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77.35 °K sobre la FCA AW1104 – 15% (2).	102
Figura C – Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77.35 °K sobre la FCA ACN 211-15 – 15%.	102
Figura D – Curvas de titulación potenciométrica de la FCA AW1104 sin oxidar del lote 2.	110
Figura E – Diagrama de especiación del Ni(II) en solución acuosa a concentración total de 500 mg/L.	116
Figura F – Diagrama de especiación del Zn(II) en solución acuosa a concentración total de 300 mg/L.	116

ABREVIATURAS

ANOVA	Análisis de varianza
BET	Brunauer, Emmett y Teller
CA	Carbón activado
CAG	Carbón activado granular
CAP	Carbón activado en polvo
DCC	Diseño central compuesto
% D	Porcentaje de desviación
EAA	Espectrofotometría de absorción atómica
FCA	Fibras de carbón activado
FR	Freundlich
FRA	Freundlich ampliado
LA	Langmuir
LAC	Langmuir competitivo
LACM	Langmuir competitivo modificado
MC	Mínimos cuadrados
MEB	Microscopía electrónica de barrido
PAN	Poliacrilonitrilo
PCC	Punto de Carga Cero
RP	Redlich-Peterson
RPC	Redlich-Peterson competitivo
RPCM	Redlich-Peterson competitivo modificado
SRS	Shiendorf – Rebuhn – Sheintuch

NOMECLATURA

β	Parámetro del modelo RP
a_{ij}	Coefficiente de competición del modelo SRS
$a_R (L^\beta/mg^\beta)$	Parámetro del modelo RP
$C_e (mg/L)$	Concentración del soluto en el equilibrio
$C_e' (mg/L)$	Concentración final de soluto en la solución desorbente
$C_i (mg/L)$	Concentración inicial de soluto en la solución
$C_i' (mg/L)$	Concentración inicial de soluto en la solución desorbente
$C_{in} (eq/L)$	Concentración inicial de la solución neutralizante
$C_{fn} (eq/L)$	Concentración final de la solución neutralizante
$C_N (mol/L)$	Concentración de la solución titulada
$C_T (eq/L)$	Concentración de la solución neutralizante
$C_S (C/m^2)$	Carga superficial de la FCA
$C_{SA} (meq/g)$	Concentración de sitios activos
$C_{SAT} (meq/g)$	Concentración de sitios ácidos totales
$C_{SBT} (meq/g)$	Concentración de sitios básicos totales
$C_{SC} (meq/g)$	Concentración de sitios carboxílicos
$C_{SCL} (meq/g)$	Concentración de sitios carboxílicos y lactónicos
$C_{SF} (meq/g)$	Concentración de sitios fenólicos
$C_{SL} (meq/g)$	Concentración de sitios lactónicos
D^2	Segunda derivada
$E_1 (cal/mol)$	Calor de adsorción de la primera capa del adsorbato
$E_2 (cal/mol)$	Calor de licuefacción del gas
F	Constante de Faraday, (96485 C/mol)
k	Número de datos experimentales
$K_L (L/mg)$	Constante de equilibrio del modelo LA
$K_F ([mg^{(1-1/n)} \cdot L^{(1/n)}]/g)$	Constante de equilibrio del modelo FR
$K_R (L/g)$	Constante de equilibrio del modelo RP
$m (g)$	Masa de adsorbente
n	Parámetro del modelo FR
N	Número de metales o iones compitiendo en solución
N_A	Número de Avogadro, (6.023×10^{23} moléculas/mol)
$\Pi_{L,i}$	Factor de interacción del modelo de LACM
$\Pi_{R,i}$	Factor de interacción del modelo de RPCM
$P (atm)$	Presión del N_2 en equilibrio con el N_2 adsorbido sobre el sólido

P_0 (atm)	Presión del N_2 requerido para la saturación a la temperatura del experimento
q_{des} (mg/g)	Masa de soluto desorbido a la solución por unidad de masa adsorbente
q_e (mg/g)	Masa de soluto adsorbido por unidad de masa adsorbente
$q_{ei, exp}$ (mg/g)	Masa de soluto adsorbida determinada experimentalmente
$q_{ei, cal}$ (mg/g)	Masa de soluto adsorbida determinada con el modelo
q_{H^+} (mol/g)	Moles de protón adsorbido sobre la FCA a cierto pH
q_m (mg/g)	Máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente
q_{par} (mg/g)	Masa de soluto retenida en la partícula por unidad de masa adsorbente
q_0 (mg/g)	Masa de soluto adsorbido sobre la FCA inicialmente
R	Constante de los gases ideales, (1.98 cal/mol K)
R^2	Coefficiente de correlación lineal o no-lineal
S (m ² /g)	Área específica
S_{N_2}	Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 , (1.62 nm ² /molécula)
T (°C)	Temperatura de la solución
T_e (K)	Temperatura estándar, 273.15 K
V (L)	Volumen de la solución
V_B (L)	Volumen agregado de la solución titulada de NaOH ó HCl a cierto pH en el experimento sin FCA
V_E (mL)	Volumen gastado en la titulación
V_{in} (L)	Volumen inicial de la solución neutralizante
V_m (mL)	Volumen de la muestra de la solución neutralizante
V_M (L)	Volumen agregado de la solución titulada de NaOH ó HCl a cierto pH en el experimento con FCA
V_{MC} (m ³ /g)	Volumen de N_2 requerido para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente
V_T (mL)	Volumen utilizado de la solución titulante
x_i	Constante de adsorción del modelo FRA
y_i	Constante de adsorción del modelo FRA
z_i	Constante de adsorción del modelo FRA

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación ambiental por metales pesados

Los metales pesados son materias naturales que han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones. Sin embargo, el creciente uso de éstos en diversas aplicaciones industriales, tales como la fabricación de partes electrónicas, baterías, acumuladores para autos, aleaciones metálicas y minería han llegado a generar una gran cantidad de residuos acuosos que atentan contra la salud de todos los seres vivos.

Además, los metales pesados, a diferencia de los compuestos orgánicos, no se pueden biodegradar o destruir, por lo que tienen que ser eliminados de la solución. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Por tal motivo es importante tratar los efluentes industriales contaminantes antes de arrojarlos al medio ambiente, así como tratar el agua antes del consumo, ya sea por tratamiento industrial o residencial (potabilización).

La presencia de iones metálicos en el ambiente ha tomado un mayor interés debido a su alta toxicidad para el ser humano, especialmente cuando se exceden los límites permisibles [1].

Dentro de los metales más tóxicos para toda forma de vida se encuentran el arsénico, cadmio, cromo, níquel, mercurio, plomo y zinc. Entre el 10 y 15% de la población presenta sensibilidad al níquel, siendo el padecimiento más común, la dermatitis alérgica por contacto cuando la gente se expone a altas concentraciones

de este metal [2]. El plomo es usado principalmente en la producción de acumuladores automotrices, soldadura y aleaciones de metales, teniendo efectos tóxicos a largo plazo sobre el personal expuesto, tales como problemas gastrointestinales, anemia, aumento de la presión sanguínea y daños renales [2]. Dado que una de las propiedades más importantes del zinc es la resistencia a la corrosión, una de sus aplicaciones potenciales es el galvanizado de metales. Aunque el zinc no se acumula en el cuerpo, concentraciones en solución acuosa entre 2.28 y 675 ppm causan irritaciones del tracto gastrointestinal e inclusive vómitos [3].

1.1.1. Métodos de remoción de metales pesados en soluciones acuosas

Actualmente, existen diferentes métodos disponibles para la eliminación de metales pesados, tales como la ósmosis inversa, la precipitación química, la electrodiálisis, la ultrafiltración, el intercambio iónico y la adsorción, siendo este último una alternativa eficaz y económica [4,5]. El método seleccionado, para cada caso en particular, depende de las características y la concentración de los contaminantes en solución acuosa.

La precipitación química es el proceso de separación más comúnmente utilizado en soluciones acuosas, cuando las concentraciones de los metales son mayores a 1 mg/L; sin embargo, su efectividad depende considerablemente de la composición de las aguas residuales [6]. El principal inconveniente de este método es que produce grandes cantidades de lodos tóxicos que posteriormente deben ser depositados en confinamientos de residuos tóxicos, ya que el metal depositado no puede ser recuperado económicamente. Además, en muchas ocasiones los niveles de los metales pesados presentes en el agua no se pueden reducir por

debajo de los niveles exigidos por las normas oficiales ya que la demanda de agente precipitante podría ser muy alta y por consiguiente, no viable económicamente.

Los procesos electroquímicos se han usado extensamente para separar y recuperar metales de una gran variedad de residuos acuosos, entre éstos se incluyen a lixiviados de hidrometalurgia extractiva y minas, desechos de recubrimientos metálicos y residuos ácidos de la industria eléctrica y electrónica [7]. Estos métodos se basan en las reacciones de oxidación-reducción que ocurren cuando los iones son transportados a través de las celdas electrolíticas debido a la aplicación de un voltaje por medio de electrodos. Las reacciones generan electrones que reducen a los iones metálicos a sus estados elementales. Los residuos acuosos que contienen concentraciones significativas de metales, aproximadamente 1% en peso, pueden ser tratados con equipos comerciales de electrodeposición. Sin embargo, para concentraciones más diluidas se requieren modificaciones para lograr altas eficiencias de recuperación de los metales y concentraciones bajas de metales en el efluente, sin un consumo excesivo de energía y sin severas limitaciones difusionales [7].

El intercambio iónico es un proceso de separación muy importante en hidrometalurgia y en el control de la contaminación del medio ambiente. Ha sido aplicado en la remoción y en menor grado en la recuperación de metales de efluentes acuosos, los metales más comúnmente removidos son cobalto, fierro y zinc [7]. En este proceso de separación, los iones adsorbidos electrostáticamente en los grupos funcionales de la superficie de un sólido intercambiador son sustituidos por iones de carga similar que se encuentran en solución [8]. Este método está recomendado para la eliminación de metales de efluentes acuosos

para sistemas relativamente diluidos (menores a 1000 ppm de contenido del metal) y con cantidades traza de iones competitivos.

La adsorción es reconocida como un fenómeno importante en la naturaleza y en los procesos químicos. La adsorción sobre materiales sólidos, particularmente carbón activado, ha sido un proceso muy aplicado en el tratamiento de aguas potables y descargas residuales municipales e industriales. Los carbones activados pueden adsorber cantidades pequeñas pero significativas de especies metálicas en soluciones acuosas y existen numerosas aplicaciones tanto tecnológicas como analíticas [9].

La adsorción de metales pesados sobre carbón activado depende de varios factores como son la especiación del metal en solución, el pH y la temperatura de la solución, la carga superficial del carbón y la concentración de sitios ácidos sobre la superficie del mismo [10].

1.1.2. Adsorción sobre carbón activado

El carbón activado (CA) es un material de carbón poroso, que se ha sometido a reacción con gases oxidantes (como CO₂ o aire), o a un tratamiento con productos químicos, después de un proceso de carbonización, con el objeto de aumentar su porosidad y la cantidad de sitios activos. Los CA poseen una capacidad de adsorción elevada y se aplican en el tratamiento de diversos efluentes residuales para eliminar el color y olor en la purificación de agua potable.

El CA es considerado el adsorbente universal por sus muy amplias y diversas aplicaciones y se prepara en varias formas. Los carbones activados granulares (CAG) y los carbones activados en polvo (CAP) son las formas más

utilizadas actualmente. La creciente utilización de CA en actividades relacionadas a la protección del medio ambiente ha generado la demanda de nuevos materiales adsorbentes eficientes y manipulables en comparación a los encontrados comúnmente en el mercado (CAG y CAP). En respuesta a esto, durante los últimos 20 años ha sido estudiada una nueva forma de CA en forma de fibras denominada fibras de carbón activado (FCA).

1.1.3. Fibras de carbón activado

Las FCAs son un nuevo tipo de carbones altamente eficientes elaborados a partir de la carbonización y activación de fibras de diversos materiales poliméricos, tales como nylon, rayón, celulosa, resina fenólica, poliacrilonitrilo (PAN) y brea de alquitrán [11]. Este adsorbente novedoso se fabrica en dos presentaciones: tela y fieltro. Las características de las FCA dependen del material polimérico que se utilizó para producirlas, así como de las condiciones en las que el material fue carbonizado y activado.

Las FCA ofrecen varias ventajas en comparación con CAG y CAP. La estructura porosa de la FCA está principalmente constituida por microporos (aproximadamente el 90% del volumen total de poros es atribuido a los microporos [10]), mientras que el CAG y CAP tienen estructura porosa muy compleja formada por microporos, mesoporos y macroporos (Figura 1).

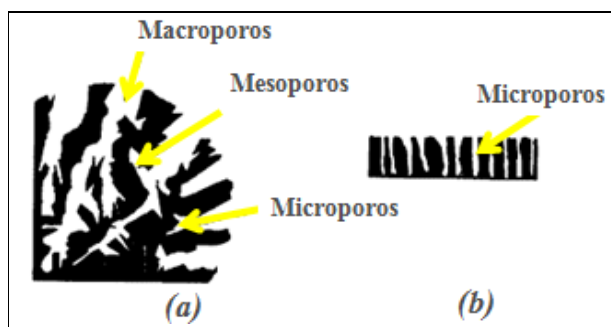


Figura 1 – Estructura porosa de los diferentes tipos de carbón activado: (a) CAG y CAP, (b) FCA [12].

Los diámetros de las fibras del FCA (6-17 μm) son en promedio 100 veces menores que los diámetros de las partículas de CAG (1000- 3000 μm) y ligeramente menores que los diámetros de las partículas de CAP (15-25 μm). Por lo tanto, la velocidad de adsorción en la FCA es mucho más rápida que en el CAG y ligeramente más rápida que en el CAP.

Otra ventaja importante de la FCA es que la distancia entre fibra y fibra se puede controlar seleccionando el material precursor, esto permite que la FCA se pueda empacar en adsorbedores de lecho fijo. Es bien sabido que los adsorbedores de lecho fijo no se empacan con CAP porque la caída de presión es muy alta, debido al pequeño diámetro de la partícula del CAP. En los procesos en que se utiliza CAP, la velocidad de adsorción es rápida pero presenta la desventaja de que el CAP es muy difícil de manipular y es necesario filtrar la solución para separarlo, esto ocasiona pérdidas y uso ineficientemente del CAP [13]. En el caso de la FCA, la velocidad de adsorción es tan rápida como en el CAP pero no presenta los problemas de manipulación.

La capacidad de los CAG y CAP para eliminar metales pesados se ha investigado muy extensamente [14,15,16,17,18,19], Algunos estudios se han realizado acerca de la adsorción de iones metálicos sobre las FCA [9, 17, 20, 21,

22, 23], sin embargo, la evidencia bibliográfica de la adsorción de níquel y/o zinc sobre FCA-fenol/formaldehído (FCA-Novoloid) y FCA-PAN, es relativamente escasa [17] o nula, respectivamente.

1.2. Análisis de Literatura

La demanda de nuevos adsorbentes del tipo FCA ha generado diversas investigaciones en las cuales son comparadas los diversos tipos de este material existente en el mercado para eliminar metales pesados de soluciones acuosas. Leyva-Ramos y cols [20] comparan la adsorción de Cd(II) sobre dos diferentes tipos de FCA en forma de tela y fieltro, elaboradas a partir de PAN y resina fenólica, respectivamente. Ellos encontraron que la cantidad de sitios ácidos es mayor en la FCA-PAN, lo cual explica su mayor capacidad para adsorber Cd(II) con respecto a la FCA-fenol. En el trabajo realizado por Kadirvelu y cols. [21], fueron comparadas dos FCA elaboradas a base de rayón, cuya principal diferencia entre ellas es el tipo de porosidad presente, obteniéndose que la FCA con un mayor contenido de mesoporos (32% del volumen total de poros), adsorbe mejor los metales pesados que presentan un radio iónico grande, como el plomo, debido principalmente a causas difusionales.

La capacidad de varias FCA para adsorber los iones Ni(II) y Zn(II) se ha investigado en varios trabajos (9, 17, 21, 22, 23). Kadirvelu y cols. [21] utilizaron una FCA fabricada a partir de Rayón para adsorber Cu(II), Pb(II) y Ni(II) y demostraron que la masa de Ni(II) adsorbido aumentó cuando se incrementó el pH debido a un aumento de la atracción electrostática entre los cationes en la solución y la carga negativa de la superficie de FCA. El mecanismo de adsorción propuesto por estos autores fue por intercambio iónico entre los iones Ni(II) en la solución y

los iones H^+ en la superficie de la FCA. Resultados similares fueron obtenidos por Park y cols. [22], en el cual se demostró que una FCA elaborada a partir de brea de alquitrán aumenta su capacidad para adsorber Ni(II) al aumentar el pH de la solución.

Babic y cols. [9] estudiaron el efecto del pH de la solución en la adsorción de los cationes Zn(II), Cd(II) y Hg(II) sobre una FCA elaborada a partir de rayón y encontraron que la cantidad de iones zinc y cadmio adsorbidos sobre la FCA aumenta, mientras que la cantidad de iones mercurio permanecía constante al aumentar el pH de la solución. Álvarez-Merino y cols. [17], han demostrado que la adsorción del Zn(II) en solución acuosa ocurre por intercambio iónico sobre FCAs elaboradas a partir de Novoloid. En este proceso, dos iones H^+ son desplazados de la superficie de la FCA por cada uno de zinc adsorbido.

La capacidad de los CA para adsorber iones metálicos es limitada, pero puede incrementarse significativamente por medio de la modificación química de la superficie. Esta puede ser efectuada mediante oxidación química con ácido nítrico [20], peróxido [24], ácido sulfúrico [17], ozono [10], impregnación con algún agente químico [25] ó por modificación electroquímica [10,22], con el objetivo de introducir en la superficie de la FCA grupos funcionales oxigenados. Un alto contenido superficial de oxígeno provee una superficie hidrofílica, lo cual incrementa la adsorción de agua como resultado de la presencia de grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos. Así también se crea una mayor accesibilidad del sistema de microporos, facilitado por los puentes de hidrógeno y por las interacciones dipolo-dipolo [26].

Shim y cols [23], estudiaron la FCA elaborada a partir de brea de alquitrán y al oxidarla con HNO_3 observaron que la cantidad de sitios ácidos se triplicaba y el

Punto de Carga Cero (PCC) disminuía de 6 a 4, lo cual provocó un aumento de 50 veces en la capacidad de adsorción del Ni(II) a pH 3.

En referencias bibliográficas no fue encontrada evidencia de la adsorción de zinc con FCAs modificadas con soluciones de HNO₃, sin embargo, se encontró que FCAs de Novoloid oxidadas con soluciones saturadas de (NH₄)₂S₂O₈ en 1 M de H₂SO₄ incrementan su capacidad para eliminar zinc en solución acuosa [17]. Es importante recalcar que en este tipo de modificación, las FCAs perdieron parte del área superficial que inicialmente tenían, como resultado de la destrucción de las paredes de los microporos [17].

La oxidación con HNO₃ de FCAs de PAN ha sido investigada por varios autores [10,20] para la eliminación de Cd(II) de soluciones acuosas. Estos autores demostraron que el incremento en la capacidad de adsorción se debió a la generación de grupos ácidos carboxílicos en la superficie de la FCA. Además, las muestras oxidadas por éste método mostraron muy poco daño físico comparado con los métodos de oxidación con ozono [10].

1.3. Justificación

El agua es esencial para la vida y es un recurso natural no renovable, que es vital para la existencia del ser humano, además de requerirse en un sin número de actividades industriales, agrícolas, forestales, pesca, minería y en la generación de energía hidráulica y eléctrica. En los últimos años el crecimiento demográfico e industrial ha ocasionado la contaminación de fuentes importantes de abastecimiento de agua. Los niveles de concentración de los metales pesados en los efluentes acuosos se han incrementado y por tanto, ha generado preocupación

debido a su alta toxicidad y sus efectos adversos tanto a la vida humana como a la flora y la fauna.

Por todo lo anterior, la disponibilidad y la calidad del agua han adquirido una gran importancia e interés para todos los seres humanos. Por esta razón es necesario investigar alternativas para su tratamiento y reutilización. Una alternativa que poco se ha estudiado es la adsorción de metales pesados en solución acuosa sobre fibras de carbón activado (FCA) modificadas y sin modificar.

Hasta la fecha, no se han comparado las capacidades de adsorción de los metales níquel y zinc sobre diferentes tipos y formas de FCA. Tampoco se ha investigado detalladamente la dependencia de la capacidad de adsorción de la FCA con respecto a sus características fisicoquímicas, el efecto del pH y la temperatura y la adsorción competitiva cuando se encuentran varios iones en solución acuosa. Dentro de la literatura revisada se encontró que diversos tipos de FCA incrementan su capacidad de adsorber cationes en solución cuando la superficie es modificada por oxidación.

Por lo anterior se considera que esta propuesta de investigación es novedosa en el campo de la adsorción de metales pesados sobre FCAs, contribuyendo significativamente al conocimiento que se tiene en ésta área.

Los metales pesados níquel y zinc han sido objeto de estudio en el presente trabajo, dado que en la actualidad se encuentran en la lista de los metales pesados más tóxicos presentes en aguas residuales, así como por sus repercusiones sobre la salud humana. Además, el plomo será estudiado en experimentos de adsorción competitiva como posible agente presente en aguas residuales que puede afectar el rendimiento de las FCA para adsorber níquel en solución acuosa.

1.4. Hipótesis

Las capacidades adsorbentes de las fibras de carbón activado (FCAs) elaboradas a partir de poliacrilonitrilo (PAN) y polímeros de fenol-formaldehído, para la eliminación de los iones Ni(II) y Zn(II), serán incrementadas al oxidarlas con soluciones de HNO₃.

1.5. Objetivo general

Determinar el efecto de la oxidación química de fibras de carbón activado (FCAs) sobre su capacidad para eliminar Ni(II) y Zn(II) en soluciones acuosas de manera individual y competitiva.

1.6. Objetivos particulares

1. Caracterizar fisicoquímicamente fibras de carbón activado (FCA).
2. Determinar las propiedades de textura de la FCA.
3. Evaluar la isoterma de adsorción de los iones de Ni(II) y Zn(II) sobre la FCA oxidada con ácido nítrico (HNO₃) y sin oxidar.
4. Evaluar la reversibilidad de la adsorción de Ni(II) y Zn(II) en solución acuosa.
5. Analizar el efecto de pH y temperatura de la solución en la isoterma de adsorción de Ni(II) y Zn(II) sobre la FCA mediante un diseño de experimentos.
6. Estudiar el efecto que tiene la presencia de Pb(II) y Zn(II) sobre la isoterma de adsorción de Ni(II) y viceversa.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS

2.1. Adsorción

Las fuerzas intermoleculares desequilibradas que existen en la superficie de un sólido como el carbón activado, provocan la atracción o repulsión de las moléculas que se encuentran en la interfase entre una solución líquida y la superficie de un sólido [27]. De esta forma, las moléculas que tienen cierta afinidad por el sólido se acumulan en la superficie del sólido y a este fenómeno se le conoce como adsorción [27].

La adsorción se clasifica en fisisorción o quimisorción según la fuerza de la interacción entre soluto y adsorbente. En la fisisorción el calor de adsorción es relativamente pequeño, del orden de 1 a 15 kcal/mol, y las fuerzas de atracción entre las moléculas en la solución y la superficie del adsorbente son débiles, tales como las fuerzas de van der Waals [28].

Por otra parte, en la quimisorción las moléculas adsorbidas se sujetan a la superficie por fuerzas de valencia del mismo tipo que las que ocurren entre átomos unidos en las moléculas [29]. Este tipo de adsorción se caracteriza porque generalmente ocurre a altas temperaturas ($>200^{\circ}\text{C}$) y con una elevada energía de activación (10-100 kcal/mol); involucra enlaces químicos y por lo general es irreversible; el calor de adsorción es muy alto y muy similar al calor de una reacción química. Además, este tipo de adsorción es muy específica, ya que

ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente [30].

Desde un punto de vista operacional, la adsorción física es preferible a la adsorción química ya que la primera se adapta bien a los procesos de regeneración, mientras que la última, generalmente, destruye la capacidad del adsorbente [29].

2.2. Factores que afectan la adsorción

Como un proceso de separación, la adsorción se usa frecuentemente para eliminar impurezas a baja concentración y contaminantes de corrientes fluidas [31].

Entre los principales factores que afectan la adsorción están los siguientes [27]:

- A) La naturaleza del adsorbente, entre las que destacan:
 - a. Propiedades de textura: área específica, diámetro promedio de poros y volumen de poros.
 - b. Propiedades fisicoquímicas: carga de la superficie, concentración y tipos de sitios activos y la composición química.
- B) Las características físicas y químicas del adsorbato, entre éstas destacan el tamaño de la molécula, polaridad, solubilidad, composición química y concentración del adsorbato en la solución.
- C) Las características de la fase líquida, tales como pH, temperatura, fuerza iónica y polaridad.

2.2.1. Propiedades de textura

Una característica deseable en un adsorbedor sólido es la de tener una gran área superficial por unidad de masa, lo cual se logra con sólidos porosos como CA, gel de silicio, alúmina y zeolita, que contienen muchas cavidades o poros con diámetros tan pequeños como una fracción de nanómetro [31]. Las propiedades de la estructura porosa del adsorbente se les conoce como propiedades de textura, las cuales incluyen el área específica, volumen de poros y diámetro promedio de poros. El área específica de un material adsorbente es la suma del área interna (estructura porosa) y externa de las partículas de adsorbente.

Dentro del adsorbente, los poros pueden ser clasificados de acuerdo a su diámetro (d) como microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2 < d < 50$ nm) y macroporos ($d > 50$ nm). La estructura porosa de los adsorbentes varía considerablemente dependiendo del precursor que se utilizó para elaborarlo, así como del proceso de preparación. En los CA, un incremento en el grado de activación produce una mayor área superficial a través de una amplia distribución en el tamaño de los microporos y un incremento en el volumen total de estos [26].

Estas propiedades de textura se determinan por medio de fisisorción de nitrógeno líquido y usando varios métodos para interpretar los datos de fisisorción, entre éstos destaca el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) [32].

2.2.2. Sitios activos

Los CA contienen heteroátomos como el oxígeno, y en menor medida nitrógeno y sulfuro [33]. El oxígeno es el principal heteroátomo en la estructura del carbón y la existencia de grupos funcionales como carboxílicos, carbonilos,

fenólicos, lactónicos, quinonas, entre otros, ha sido sugerida por Bohem [34] (ver Figura 2).

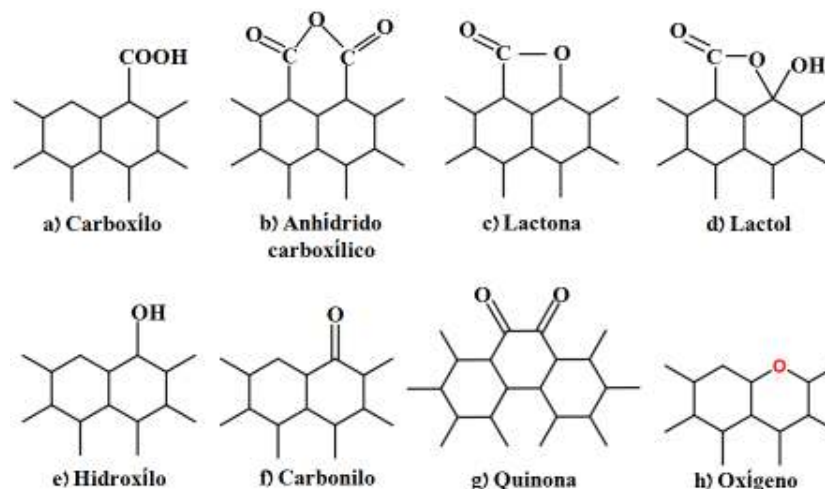


Figura 2 – Posibles grupos funcionales oxigenados en la superficie de carbón activado [34].

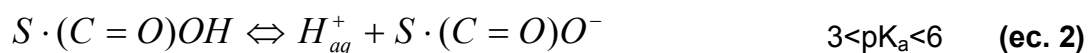
Estos grupos funcionales en la superficie del carbón, dependiendo del pH de la solución, ceden o aceptan protones y se les conoce como sitios ácidos y básicos de Brønsted-Lowry, respectivamente. El carácter ácido es usualmente atribuido a los sitios carboxílicos, lactónicos y fenólicos, mientras que su naturaleza básica a grupos superficiales como quinonas, éteres y carbonilos [35].

La importancia de los sitios ácidos radica en que al estar en solución acuosa, y en cierto rango de pH, estos grupos funcionales llevan a cabo reacciones de donación de protones que le imparten una carga negativa a la superficie de la FCA, lo cual es favorable para la captación de cationes metálicos en la solución. Estas reacciones se llevan a cabo mediante las siguientes ecuaciones [23]:

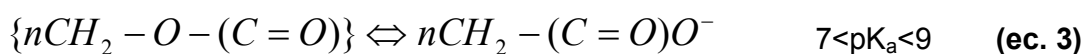


Siendo S la superficie de la FCA, $HA_{(s)}$ cualquier sitio ácido, M el catión en solución acuosa y n la valencia del catión. Las reacciones de donación de protones y los pK_a de los sitios ácidos determinados por la técnica de Boehm se muestran a continuación [36]:

Sitios Carboxílicos:



Sitios Lactónicos:



Sitios Fenólicos:



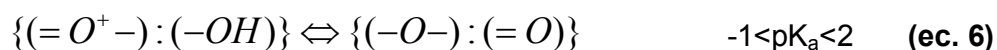
Donde las llaves ({}) denotan compuestos en los anillos aromáticos de la superficie de la FCA.

Del mismo modo, los pK_a de algunos de los sitios básicos presentes en las FCA (principalmente bases de Lewis en forma de compuestos oxigenados o nitrogenados), que son determinados por la técnica de Boehm, son los siguientes:

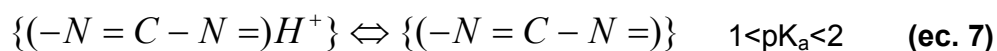
Amina terciaria



Pirona



Pirimidina



Ion pirilo



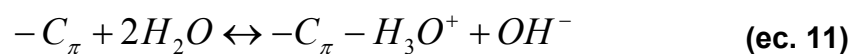
Piridina



Carbanion



En el último caso también se ha mostrado que el sistema de electrones π de los planos basales del carbón ($-C_\pi$) son lo suficientemente básicos como para enlazar protones de soluciones acuosas ácidas [34], donde la protonación toma lugar de acuerdo con la siguiente ecuación [17]:



Estos sitios básicos de Lewis también pueden interactuar con cationes metálicos, principalmente por las interacciones electrostáticas entre el momento cuadrupolo de las capas grafénicas de la superficie del carbón y el catión metálico [17].

2.2.3. Carga superficial y Punto de Carga Cero (PCC)

Un adsorbente sólido de cualquier tipo, en contacto con una solución acuosa genera una carga en la superficie del adsorbente como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie [27]. La carga es función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del sólido y el pH de la solución [27].

El PCC es un valor de pH en el que la carga neta superficial es cero, es decir, la superficie está neutra. Esto es debido a que la misma cantidad de iones

H^+ y OH^- está adsorbida sobre la superficie. Para valores debajo del PCC, la carga superficial es positiva dado que se adsorbe una mayor cantidad de H^+ y por encima del PCC la carga es negativa, lo que favorece la adsorción de cationes en solución.

La distribución de carga superficial en función del pH, así como el PCC son datos importantes porque aportan información sobre el mecanismo de adsorción de iones sobre los adsorbentes estudiados.

2.3. Modelos de Adsorción

La isoterma de adsorción se define como la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante [30]. Algunos de los modelos matemáticos sobre adsorción en fase líquida reportados en la literatura para representar las isotermas de adsorción monocomponente son Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson, y para el caso de multicomponente se encuentran Langmuir competitivo modificado y no modificado, Freundlich ampliado, Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch, Redlich-Peterson competitivo modificado y sin modificar.

2.3.1. Modelo de Langmuir (LA)

Langmuir, asumió que las fuerzas que son ejercidas por átomos de superficie químicamente no saturada (números totales de sitios enlazados) no se extienden más que el diámetro de una molécula adsorbida y por lo tanto, la adsorción es limitada a una monocapa [37]. Este modelo es uno de los más

usados para modelar el equilibrio de adsorción y se basa en la suposición de que hay un número finito de sitios activos los cuales están homogéneamente distribuidos sobre la superficie del adsorbente y además tienen la misma afinidad para adsorber moléculas en una monocapa, así como que las moléculas adsorbidas no interactúan entre ellas [38]. Esta ecuación se representa como:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{ec. 12})$$

Donde:

q_e = masa de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente, (mg/g)

q_m = máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente, (mg/g)

C_e = concentración de soluto en el equilibrio, (mg/L)

K_L = constante de la isoterma de LA, (L/mg)

2.3.2. Modelo de Freundlich (FR)

El modelo empírico de FR también considera la monocapa de adsorción, sin embargo, este asume que el adsorbente tiene una superficie heterogénea, sugiriendo que los sitios activos son diferentes o no equivalentes [38], además, supone que la distribución de cargas de adsorción en los sitios activos del adsorbente es exponencial [27]. La relación isotérmica de FR es de la forma exponencial:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{ec. 13})$$

Donde:

K_F = Constante de FR relacionada a la capacidad de adsorción,

$$([\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)}] / \text{g})$$

n = Exponente de FR relacionado con la intensidad de adsorción

2.3.3. Modelo de Redlich-Peterson (RP)

El modelo de RP es una isoterma empírica que incorpora tres parámetros. Ésta combina elementos de las ecuaciones de LA y FR y el mecanismo de adsorción es un híbrido y no es considerado como adsorción monocapa ideal [39].

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (\text{ec. 14})$$

Donde:

K_R = Constante de equilibrio de RP, (L/g)

a_R = Constante de RP, ($\text{L}^\beta / \text{mg}^\beta$)

β = Exponente de RP que varía entre 0 y 1

2.3.4. Modelo de Langmuir competitivo (LAC)

Asumiendo que los sitios superficiales son uniformes y que todos los iones en la solución compiten por los mismos sitios superficiales, Yang [40] extendió la ecuación de LA para sistemas multicomponentes como:

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_{e,j}} \quad (\text{ec. 15})$$

Donde $q_{m,i}$ y $K_{L,i}$ son las constantes obtenidas con la ecuación 12 para la adsorción individual de los N metales o iones compitiendo en solución.

2.3.5. Modelo de Langmuir competitivo modificado (LACM)

Generalmente, la isoterma de LAC ajusta adecuadamente los datos cuando la cantidad máxima adsorbida de ambos iones (q_{mi} y q_{mj}) son valores muy cercanos entre sí, sin embargo no siempre es así, por lo cual isotermas modificadas han sido propuestas relacionando los parámetros individuales de las isotermas con factores de corrección, tales como el factor de interacción entre las moléculas. Este factor de interacción ha sido añadido al modelo de LAC (ver ecuación 16) por Bellot y Condoret [41], es característico de cada especie y depende de la concentración de otros componentes.

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} (C_{e,i} / \eta_{L,i})}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,i} (C_{e,i} / \eta_{L,i})} \quad (\text{ec. 16})$$

Donde $q_{m,i}$ y $K_{L,i}$ son las constantes obtenidas con la ecuación 12 para la adsorción individual de los N metales o iones compitiendo en solución y $\eta_{L,i}$ es el factor de interacción.

2.3.6. Isotherma de Freundlich ampliada (FRA)

El equilibrio de adsorción para mezclas binarias puede ser representada por la ecuación ampliada de FR como está descrita a continuación [42].

$$q_{e,1} = \frac{K_{F,1} C_{e,1}^{n_1+x_1}}{C_{e,1}^{x_1} + y_1 C_{e,2}^{z_1}} \quad (\text{ec. 17})$$

$$q_{e,2} = \frac{K_{F,2} C_{e,2}^{n_2+x_2}}{C_{e,2}^{x_2} + y_2 C_{e,1}^{z_2}} \quad (\text{ec. 18})$$

Donde $K_{F,1}$, $K_{F,2}$, n_1 y n_2 son las constantes obtenidas con la ecuación 13 para la adsorción individual de los metales o iones compitiendo en solución y los otros seis parámetros ($x_1; y_1; z_1$ y $x_2; y_2; z_2$) son las constantes de la adsorción multicomponente de FR del primer y segundo metal respectivamente [43].

2.3.7. Modelo de Sheindorf – Rebuhn - Sheintuch (SRS)

Sheindorf y colaboradores [44] derivaron una ecuación de la isoterma de adsorción multicomponente de FR conocida como ecuación SRS, para representar los datos experimentales. La ecuación se expresa de la forma siguiente:

$$q_{e,i} = K_{F,i} C_{e,i} \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_{e,j} \right)^{((1/n_i)-1)} \quad (\text{ec. 19})$$

Donde $K_{F,i}$ y n_i son las constantes obtenidas con la ecuación 13 para la adsorción individual de los N metales o iones compitiendo en solución. Los coeficientes de competición a_{ij} se interpretan como la inhibición de la adsorción del componente i por la presencia de j , y pueden ser determinados por datos termodinámicos ó mediante los datos experimentales de adsorción del sistema multicomponente [43].

2.3.8. Modelo de Redlich-Peterson competitivo (RPC)

El modelo de RPC no modificado, también es una ampliación del modelo de la isoterma individual de RP y su expresión es la siguiente [45]:

$$q_{e,i} = \frac{K_{R,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} C_{e,j}^{\beta,j}} \quad (\text{ec. 20})$$

Donde $K_{R,i}$, $a_{R,i}$ y b_i son las constantes obtenidas con la ecuación 14 para la adsorción individual de los N metales o iones compitiendo en solución.

2.3.9. Modelo de Redlich-Peterson competitivo modificado (RPCM)

El modelo de RPC es modificado añadiendo un factor de interacción $\eta_{R,i}$, al modelo de la isoterma individual de RP y su ecuación es la siguiente [45]:

$$q_{e,i} = \frac{K_{R,i} (C_{e,i} / \eta_{R,i})}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} (C_{e,j} / \eta_{R,j})^{\beta,j}} \quad (\text{ec. 21})$$

Donde $\eta_{R,i}$ es el factor de interacción y es característico de cada especie. Así mismo, el factor de interacción se puede representar como $\eta_{R,i,j}$ e interpretarlo como la inhibición de la adsorción del componente i por la presencia de j .

2.4. Determinación de los parámetros de las isotermas

Los parámetros de los modelos de adsorción individual, se estimaron por el método del algoritmo de optimización de Rosenbrock y quasi-Newton, disponible en el paquete estadístico *Statistica 7.0*, de StatSoft Inc., utilizando la función objetivo siguiente:

$$MC = \text{Mínimos Cuadrados} = \sum_{i=1}^n (q_{e_i,\text{exp}} - q_{e_i,\text{cal}})^2 \quad (\text{ec. 22})$$

Los parámetros de los modelos de adsorción competitiva fueron obtenidos mediante la minimización de la función objetivo MC, empleando para ello la herramienta Solver de Microsoft Excel®.

El porcentaje de desviación promedio (%DES) se obtuvo usando la siguiente ecuación:

$$\%Des = 100 \times \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{q_{e_i,exp} - q_{e_i,cal}}{q_{e_i,exp}} \quad (\text{ec. 23})$$

Donde:

k = número de datos experimentales

$q_{e_i,exp}$ = masa adsorbida determinada experimentalmente, (mg/g)

$q_{e_i,cal}$ = masa adsorbida calculada con el modelo de la isoterma, (mg/g)

2.5. Diseño de experimentos

Dado que en la industria, uno de los tópicos fundamentales de operación es el máximo rendimiento de la materia prima, diversas técnicas de optimización han sido propuestas, entre las que destaca el diseño de experimentos. El diseño estadístico de experimentos se refiere al proceso para planear el experimento de tal forma que se recaben datos adecuados que puedan analizarse con métodos estadísticos que llevarán a conclusiones válidas y objetivas. El diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos son dos aspectos que se encuentran íntimamente relacionados porque el método de análisis depende directamente del diseño seleccionado.

En muchos experimentos interviene el estudio de los efectos de dos o más factores, siendo los diseños factoriales los más eficientes para analizar los datos experimentales. Por diseño factorial se entiende que en cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. Tales diseños deben aleatorizar las corridas experimentales, realizar réplicas de las mismas y si el caso lo requiere, formar bloques para el análisis de factores externos que afecten a la variable de respuesta.

El diseño factorial completo 2^3 centrado en caras con 6 puntos centrales es una variante de los diseños centrales compuestos (DCC) cuya utilidad radica en que se pueden construir modelos de superficie de respuesta de segundo orden, sólo se requiere tres niveles de cada factor y los puntos centrales del diseño son las condiciones de operación comunes en laboratorio, lo cual brinda información importante del proceso (en este caso, adsorción) en un amplio rango de condiciones de trabajo. La forma básica de un diseño de este tipo y que es usado en este estudio es mostrado en la TABLA 1.

La identificación de los factores que más afectan la variable de respuesta será realizado por el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) correspondiente. Posteriormente, el modelo de regresión será obtenido para los casos en los que se requiera una predicción de la variable de respuesta en condiciones no estudiadas. El software utilizado en esta sección fue el programa DesignExpert ® 6.0 de la compañía Stat-Ease.

TABLA 1
DISEÑO DE EXPERIMENTOS BÁSICO

Corrida	Factor			Variable de respuesta		
	A	B	C	réplica 1	réplica 2	réplica 3
1	-	-	-	q1	q2	q3
2	+	-	-	q4	q5	q6
3	-	+	-	q7	q8	q9
4	+	+	-	q10	q11	q12
5	-	-	+	q13	q14	q15
6	+	-	+	q16	q17	q18
7	-	+	+	q19	q20	q21
8	+	+	+	q22	q23	q24
9	+	±	±	q25		
10	-	±	±	q26		
11	±	+	±	q27		
12	±	-	±	q28		
13	±	±	-	q29		
14	±	±	+	q30		
15	±	±	±	q31	q32	q33
				q34	q35	q36

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Reactivos

Ácido nítrico concentrado al 69.7% (Productos Químicos Monterrey), cloruro de sodio (Fermont), hidróxido de sodio (Fermont), nitrato de níquel (Mallinckrodt Chemical Works), nitrato de plomo (Baker), nitrato de zinc (Productos Químicos Monterrey), soluciones valoradas de hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio 0.1 N (Hysel de México).

3.1.1. Soluciones preparadas

Las soluciones patrón de níquel, plomo y zinc a 1000 mg/L, así como las soluciones preparadas de NaCl, NaOH y HCl a concentración 0.1 N fueron elaboradas midiendo $5.005 \text{ g} \pm 0.001$ de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1.612 \text{ g} \pm 0.001$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $4.596 \text{ g} \pm 0.001$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $5.845 \text{ g} \pm 0.001$ de NaCl (grado analítico), $4.000 \text{ g} \pm 0.001$ de NaOH (desechado) y $6.5 \text{ mL} \pm 0.1$ de HCl (concentrado al 70%), respectivamente, y añadidos a un matraz volumétrico de 1000 mL que fue aforado con agua desionizada.

3.2. Materiales

3.2.1. Fibras de carbón activado (FCA)

FCAs en forma de tela y fieltro fueron utilizadas en este trabajo. La FCA AW1104 tipo tela fue manufacturada por la compañía KoTHmex a partir del precursor PAN, en procesos patentados por la compañía. Las FCA con nombres comerciales ACN 211-15, ACN 211-10 y ACN 210-15 tipo fieltros, fueron fabricadas a partir de una resina llamada Novoloid por la compañía Kynol. La resina es obtenida por la polimerización de fenol y formaldehido.

3.2.2. Equipo de laboratorio

En la TABLA 2 son mostrados los diversos equipos utilizados en el desarrollo experimental de este estudio.

TABLA 2

APLICACIONES DE LOS DIVERSOS EQUIPOS DE LABORATORIO

Equipo Marca/ Modelo	Aplicación
Agitador Thermolyne/ 37600	Mezclar el contenido de los adsorbedores de lote.
Balanza analítica Mettler/ AE200	Medición de la masa de reactivos y adsorbentes.
Bomba de vacío Thermo Scientific/ 420-3901	Filtrado de soluciones heterogéneas.
Espectrofotómetro AA Varian/ SpectrAA220	Medición de la concentración de metales pesados presentes en solución.
Fisorción Micromeritics/ ASAP 2010	Determinación de área superficial, diámetro promedio y volumen de poro de las FCA.

TABLA 2 (Continúa)

Equipo Marca/ Modelo	Aplicación
Potenciómetro Fisher Scientific/ AR25	Medir la concentración de iones H ⁺ , basándose en la conductividad de la solución.
Recirculador Cole-Parmer/ PolyScience	Regular la temperatura del baño en el cual se encuentra el adsorbedor de lote.
Titulador automático Mettler/ Toledo DL50	Determinación de la concentración de sitios activos mediante titulaciones ácido-base.

3.3. Metodología experimental

3.3.1. Tratamiento de las FCA

Las FCA fueron lavadas repetidas veces con agua desionizada para remover cualquier impureza o polvo de carbón presente en las fibras. Éstas se secaron en una estufa durante 24 h a 110°C, y guardadas en recipientes secos.

3.3.2. Oxidación de las FCA

La oxidación de las FCA fue similar al procedimiento reportado por Bandosz y cols. [46]. En un vaso de precipitados de 1 L se colocaron 20 g de FCA y 500 mL de una solución ácida preparada con 7.5 ó 15% v/v de ácido nítrico concentrado al 70%, dependiendo del nivel de oxidación deseado. El vaso con la solución y la fibra fue calentado durante 2 h en una parrilla eléctrica a una temperatura entre 50 y 60°C. Posteriormente el contenido líquido fue drenado y la FCA oxidada fue lavada varias veces con agua desionizada hasta que el pH de la solución de lavado no cambió. Finalmente, la FCA fue secada durante 24 h a 110°C y guardada en un recipiente seco.

3.3.3. Caracterización de la FCA

3.3.3.1. Análisis por fisorción de nitrógeno

El área superficial interna, el diámetro y volumen promedio de los poros fueron determinados con un equipo de fisorción, marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, que se basa en el método de adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas (Método BET). El procedimiento es descrito a continuación: A un tubo portamuestras perfectamente limpio y seco se le colocó su tubo de relleno y un tapón de hule, posteriormente fue puesto en uno de los puertos de degasificación hasta que la presión del tubo llegó a ser menor de 100 μm de Hg. Al tubo portamuestras le fue introducido nitrógeno gas y retirado del puerto de degasificación, para después pesarlo en una balanza analítica. Una muestra de FCA secada a 110°C durante 24 h fue introducida al tubo portamuestras y se registró el peso en la balanza. El tubo con la muestra se fijó en uno de los puertos de degasificación y se matuvo a una temperatura de 110 °C por medio de una canastilla de calentamiento. El tiempo de degasificación fue de aprox. 24 h. El tubo portamuestras fue retirado del puerto de degasificación y nuevamente pesado. Por diferencia de pesos se calculó el peso de la muestra después de degasificar. El tubo portamuestras fue colocado en el puerto de análisis y, por adsorción de N₂ se procedió a realizar el análisis automáticamente por medio del software del equipo de fisorción.

La determinación del área específica se basa en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). La ecuación en forma lineal es la siguiente [32]:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \left(\frac{1}{V_{MC} \cdot C} \right) + \left[\left(\frac{C-1}{V_{MC} \cdot C} \right) \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (\text{ec. 24})$$

$$C = \exp\left[\frac{E_1 - E_2}{R \cdot T}\right] \quad (\text{ec. 25})$$

Donde:

E_1 = Calor de adsorción de la primera capa del adsorbato, cal/mol

E_2 = Calor de licuefacción del gas, cal/mol

P = Presión del N_2 en equilibrio con el N_2 adsorbido sobre el sólido, atm

P_0 = Presión del N_2 requerido para la saturación a la temperatura del experimento, atm

R = Constante de los gases ideales, 1.98 cal/mol K

T = Temperatura absoluta, K

V = Volumen del N_2 adsorbido a presión P , m^3/g

V_{MC} = Volumen de N_2 requerido para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m^3/g

En el equipo de fisisorción fueron obtenidos datos de volumen de N_2 adsorbido (V) a condiciones estándar de temperatura y presión (273.15 K, 1 atm), y a diferentes presiones (P). La gráfica V vs P representa la isoterma de adsorción de nitrógeno.

El área específica de la FCA se evaluó a partir de V_{MC} y el área proyectada que ocupa una molécula de nitrógeno, utilizando la ecuación:

$$S = \left(\frac{P_e \cdot V_{MC}}{R \cdot T_e}\right) (N_A \cdot S_{N_2}) \quad (\text{ec. 26})$$

Donde:

N_A = Número de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol

P_e = Presión estándar, 1 atm

R = Constante de los gases ideales, $0.08206 m^3 atm/mol K$

S = Área específica, m^2/g

S_{N_2} = Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 , $1.62 \text{ nm}^2/\text{molécula}$

T_e = Temperatura estándar, 273.15 K

3.3.3.2. *Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)*

La superficie de la FCA fue analizada por medio de un microscopio electrónico de barrido marca Leica-Cambridge, modelo S420-i, equipado con un sistema de microanálisis Link/ISIS-OXFORD de energía dispersa (EDS), para el análisis cualitativo elemental.

Previo al análisis y para eliminar la humedad posible, la FCA fue secada por 24 h en una estufa a 110°C . La muestra de FCA fue colocada para su análisis directamente en un portamuestras de aluminio e introducida en la cámara del microscopio, donde se bombardeó con un haz de electrones. Las señales emitidas por la muestra son recolectadas por los detectores correspondientes. Los detalles de la superficie de las partículas o fibras se observan gracias al dispositivo de análisis de electrones secundarios.

3.3.3.3. *Determinación de los sitios activos*

Los sitios activos de las FCA oxidadas y sin oxidar fueron determinados por el método de titulación ácido-base propuesto por Boehm [34]. Las ecuaciones 27 a 32 muestran cómo son obtenidas las concentraciones de los distintos sitios activos por medio de la neutralización con ácidos y bases valorados.

	Neutralizados con :	
C_{SBT}	HCl, 0.1 N	(ec. 27)
$C_{SAT} = C_{SC} + C_{SL} + C_{SF}$	NaOH, 0.1 N	(ec. 28)
$C_{SCL} = C_{SC} + C_{SL}$	Na ₂ CO ₃ , 0.1 N	(ec. 29)
$C_{SC} = C_{SC}$	NaHCO ₃ , 0.1 N	(ec. 30)

Donde:

C_{SBT} = Concentración de sitios básicos totales, (meq/g).

C_{SAT} = Concentración de sitios ácidos totales, (meq/g).

C_{SCL} = Concentración de sitios carboxílicos y lactónicos, (meq/g).

C_{SC} = Concentración de sitios carboxílicos, (meq/g).

C_{SL} = Concentración de sitios lactónicos, (meq/g).

C_{SF} = Concentración de sitios fenólicos, (meq/g).

Los valores de concentración de sitios lactónicos y fenólicos pueden ser obtenidos por medio de las ecuaciones 31 y 32.

$$C_{SF} = C_{SAT} - C_{SCL} \quad (\text{ec. 31})$$

$$C_{SL} = C_{SCL} - C_{SC} \quad (\text{ec. 32})$$

Los sitios activos fueron determinados aforando un matraz volumétrico de 50 mL con solución neutralizante 0.1 N y agregando aproximadamente 1 g de FCA. El matraz fue sumergido parcialmente en un baño de temperatura constante a 25°C durante 5 días, agitando manualmente 2 veces al día. Una vez transcurrido ese tiempo, una alícuota de 10 mL fue tomada y titulada con soluciones 0.1 N de HCl o NaOH, según fuera el caso.

Las concentraciones de los sitios activos en la superficie de las FCA fueron calculadas mediante la ecuación siguiente:

$$C_{SA} = \frac{V_{in}(C_{in} - C_{fn})}{m} \times 1000 \quad (\text{ec. 33})$$

Donde:

C_{SA} = Concentración de sitios activos, (meq/g)

C_{in} = Concentración inicial de la solución neutralizante, (eq/L)

C_{fn} = Concentración final de la solución neutralizante, (eq/L)

M = Masa de FCA, (g)

V_{in} = Volumen inicial de la solución neutralizante, (L)

La concentración final de la solución neutralizante fue determinada por medio de la expresión siguiente:

$$C_{fn} = \frac{V_T \cdot C_T}{V_m} \quad (\text{ec. 34})$$

Donde:

C_T = Concentración de la solución titulante, (eq/L)

V_T = Volumen utilizado de la solución titulante, (mL)

V_m = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, (mL)

El volumen utilizado en la solución titulante es identificado cuando el valor de la segunda derivada (D^2 , ver ecuación 35) es un máximo.

$$D^2 = \frac{(pH_2 - pH_1)^2}{(V_{T2} - V_{T1})^2} \quad (\text{ec. 35})$$

3.3.3.4. Determinación del PCC

El PCC de las FCA fue determinado por un procedimiento muy similar al reportado por Babic y Milojevic [9]. En matraces de aforación de 50 mL fueron preparadas soluciones neutralizadoras ácidas y básicas colocando volúmenes de 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 ó 5.0 mL de HCl y NaOH 0.1 N,

respectivamente. Posteriormente, el matraz fue aforado hasta la marca con una solución preparada 0.1 N de NaCl. Después, en vasos de polipropileno de 40 mL, fueron colocados 0.1 g de FCA molida y 25 mL de alguna de las soluciones preparadas anteriormente. Para evitar la formación de CO_3^{-2} y HCO_3^{-1} en la solución, debido a la presencia de CO_2 , los recipientes fueron burbujeados con N_2 por tiempo de 2 min y tapados herméticamente. La solución fue agitada durante 48 h, al término de lo cual los pH's resultantes en el experimento y el blanco (esto es los 25 mL restantes de la solución preparada inicialmente) fueron medidos.

El PCC fue determinado por las diferencias (a pH's constantes) entre los volúmenes de las curvas de titulación potenciométricas del experimento (V_M) y del blanco (V_B). La masa del protón adsorbido se evaluó por medio de la siguiente ecuación:

$$q_{H^+} = \frac{C_N(V_B - V_M)}{m} \quad (\text{ec. 36})$$

Donde:

q_{H^+} = Moles de protón adsorbido sobre la FCA a determinado pH, (mol/g)

C_N = Concentración de la solución titulada, (mol/L)

V_M = Volumen agregado de la solución titulada de NaOH ó HCl a cierto pH en el experimento con FCA, (L)

V_B = Volumen agregado de la solución titulada de NaOH ó HCl a cierto pH en el experimento sin FCA, (L)

La carga superficial de la FCA se estimó utilizando la siguiente ecuación:

$$C_S = \frac{q_{H^+} F}{S} \quad (\text{ec. 37})$$

Donde:

C_s = Carga superficial, (C/m^2)

F = Constante de Faraday, (96485 C/mol)

S = Área específica, (m^2/g)

Un valor de C_s igual a cero indicará el PCC de la FCA. Así también, gráficamente, el PCC se determina cuando ambas curvas de titulación potenciométrica se cruzan.

3.3.4. Método de análisis de Ni(II), Pb(II) y Zn(II) por espectrofotometría de absorción atómica

Las concentraciones de iones metálicos fueron determinadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA). En este método, el metal que se determina es atomizado mediante una flama de acetileno-aire para formar el vapor atómico del metal en su estado basal. Estos átomos absorben la energía radiante emitida por una lámpara de cátodo hueco y la cantidad absorbida de luz es proporcional a la concentración de metal en la muestra. La determinación cuantitativa de metales pesados en solución acuosa fue efectuada mediante la elaboración de una curva de calibración. En tal procedimiento, un intervalo de 6 a 11 soluciones estándar fueron preparadas con solución patrón de 1000 ppm y solución amortiguadora de pH (el mismo de los experimentos). La absorbancia de cada estándar fue correlacionada por medio de un ajuste matemático con la concentración de metal en solución (ppm).

Los intervalos de concentración de metal pesado en solución acuosa utilizados en las curvas de calibración fueron bajo (1-20 mg/L) y alto (20-500 mg/L).

En la TABLA 3 son mostradas las condiciones particulares de operación del espectrofotómetro de absorción atómica para cada metal.

TABLA 3

**CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO DE
ABSORCIÓN ATÓMICA**

Elemento	Intervalo de concentración	Corriente de la lámpara	Longitud de onda	Ancho efectivo de banda
Níquel	10-100 mg/L	4 mA	351.5 nm	0.2 nm
	100-500 mg/L			
Zinc	4-28 mg/L	5 mA	213.9 nm	1 nm
	100-500 mg/L		307.6 nm	

3.3.5. Obtención de los datos experimentales de la isoterma de adsorción

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción fueron obtenidas en un adsorbedor de lote que consistió en un tubo cónico con capacidad de 50 mL en el que se agregó 40 mL de una solución de concentración conocida de ion metálico. Enseguida fue introducida 0.3 g de FCA y posteriormente se sumergió en un baño a temperatura constante como el que se muestra en la Figura 3. El adsorbedor se agitó 2 veces al día y el pH de la solución fue ajustado con HNO_3 y NaOH 0.1 N. La solución y la FCA se dejaron en contacto hasta alcanzar el equilibrio, aproximadamente 7 días. Al término de este tiempo, la solución final fue filtrada y se tomó una alícuota de 10 mL para la evaluación de su concentración por el método descrito en la sección 3.3.4.

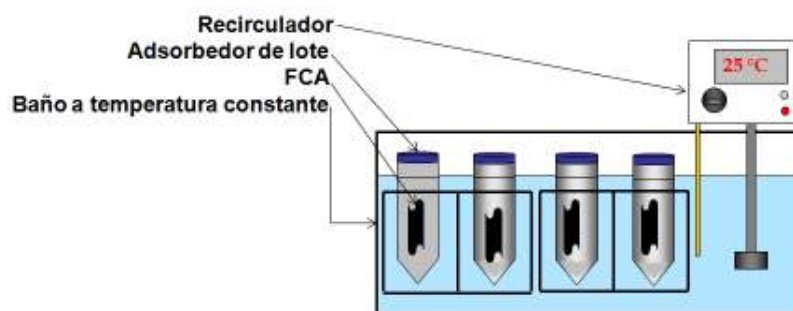


Figura 3 – Representación esquemática del adsorbedor de lote.

Así mismo, la masa de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente se calcula como:

$$q_e = \frac{V \cdot (C_i - C_e)}{m} \quad (\text{ec. 38})$$

Donde:

V = volumen de la solución en contacto con el adsorbente, (L)

C_i = concentración inicial de soluto en la solución, (mg/L)

m = masa de adsorbente, (g)

3.3.6. Obtención de los datos experimentales de la isoterma de desorción

Los experimentos de desorción se llevaron a cabo inmediatamente después de completarse un experimento de adsorción (ver sección 3.3.5). En este caso, la FCA saturada con el metal es removida y enjuagada con agua desionizada para quitar el exceso de solución que contiene soluto. Enseguida, la FCA fue drenada e introducida en una solución sin metal a un pH determinado. Los experimentos de desorción fueron realizados de manera similar a los experimentos de adsorción, a la misma temperatura y manteniendo el pH de la solución. Bajo estas condiciones, si la adsorción es reversible, parte del metal se desorbe de la FCA y pasa a la solución hasta alcanzar un nuevo equilibrio. En el caso de que la adsorción sea completamente reversible, el nuevo equilibrio corresponderá a la isoterma de adsorción.

La masa de soluto que no se desorbió fue calculada por el siguiente balance de masa:

$$\begin{aligned}
 masa_{inicial} &= masa_{final} \\
 q_{par} \cdot m &= q_0 \cdot m + (C'_i - C'_e)V
 \end{aligned}
 \tag{ec. 39}$$

Donde:

q_{par} = Masa de soluto retenida en la partícula, (mg/g)

q_0 = Masa de soluto adsorbido en la FCA inicialmente ($q_0 = q_e$ [=] mg/g)

C'_i = Concentración inicial de soluto en la solución desorbente, (mg/L)

C'_e = Concentración final de soluto al equilibrio en la solución desorbente, (mg/L)

Después de un arreglo matemático y definiendo la capacidad de desorción del metal a la solución como $q_{des} = VC'_e/m$, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 q_{par} &= q_0 - \frac{V}{m}(C'_e) \\
 q_{par} &= q_0 - q_{des}
 \end{aligned}
 \tag{ec. 40}$$

Donde:

q_{des} = Masa de soluto desorbido de la fibra al fluido, (mg/g)

3.3.7. Evaluación del efecto de diversas variables por medio de un diseño de experimentos.

En la literatura ha sido identificado que las variables que más afectan a la capacidad de adsorción (variable de respuesta) de las FCA son el pH y temperatura de la solución, así como el grado de oxidación de las fibras. Teniendo en cuenta lo anterior, un diseño factorial 2^3 completo con tres réplicas, centrado en caras y con 6 puntos centrales como el mostrado en la TABLA 1 (ver pág. 26) fue realizado para estudiar el efecto de estas tres variables sobre la capacidad de adsorción. Los niveles y los rangos de las variables son mostrados en la TABLA 4.

La forma en que los experimentos de adsorción de níquel ($C_i = 260$ mg/L) y zinc ($C_i = 360$ mg/L), a las diferentes condiciones mostradas en la TABLA 4 fueron llevados a cabo es la misma que la descrita en el apartado 3.3.5 de este estudio.

TABLA 4
RANGOS EXPERIMENTALES Y NIVELES DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES

Variables	Rango y niveles		
	-1	0	+1
A, % de Oxidación de la FCA	0	7.5	15
B, pH de la solución	4	5	6
C, Temperatura de la solución	15°C	25°C	35°C

3.3.8. Estudios de adsorción competitivos.

La presencia de más de dos iones en solución acuosa compitiendo por los mismos sitios de adsorción es estudiada variando la concentración de uno de los metales mientras la del otro permanece constante.

Dos sistemas de estudio son considerados: sistema Ni-Pb y Ni-Zn. Las condiciones de trabajo se seleccionaron de acuerdo a los diseños de experimentos, sin embargo, el pH de la solución en el sistema Ni-Pb fue de 4, dado que a pH mayores ocurriría la precipitación del plomo.

Los experimentos de adsorción competitiva se llevaron a cabo en adsorbedores de lote como se describen en la sección 3.3.5. Dentro del adsorbedor fueron agregados soluciones con concentraciones conocidas de los iones que van a competir, de acuerdo con la TABLA 5. Los experimentos

realizados fueron todas las combinaciones de las concentraciones iniciales de cada uno de los iones competitivos en cada uno de los sistemas.

TABLA 5
CONCENTRACIONES INICIALES DE LOS METALES

Concentraciones iniciales de las especies metálicas. (mg/L)			
<i>Ni</i> ²⁺	<i>Pb</i> ²⁺	<i>Ni</i> ²⁺	<i>Zn</i> ²⁺
60	60	60	60
120	100	120	200
160	200	160	300
200	300	200	400
260	400	260	500

3.3.9. Disposición de los residuos.

Las soluciones con metales pesados que ya no fueron utilizadas o que resultaron de los experimentos de adsorción y desorción fueron colocadas en un recipiente de plástico con capacidad de 19 litros. La disposición de estos residuos corrió a cargo de la Comisión Mixta de Seguridad e Higiene de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las micrografías de las FCA tipo fieltro y tela son mostradas en la Figura 4 y se observa una diferencia marcada en la estructura entre un tipo y otro de fibra, debido principalmente a los distintos materiales a partir de los cuales fueron elaboradas (resina Novoloid y PAN, respectivamente).

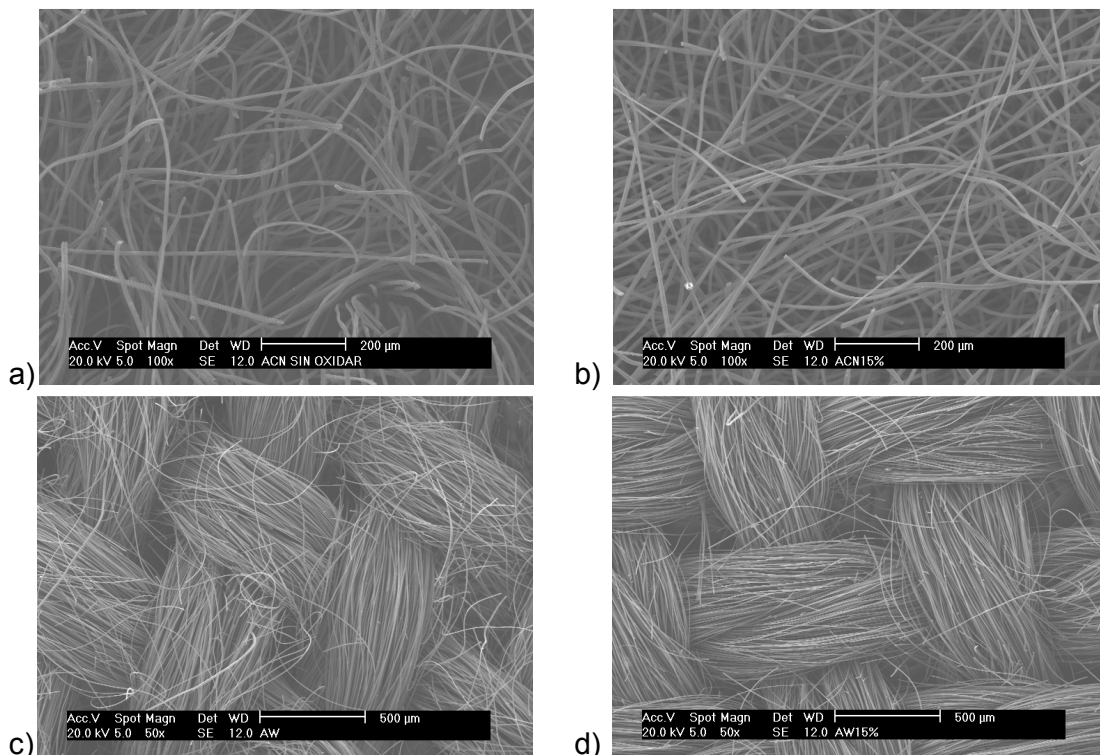


Figura 4 – Micrografías de las FCA tipo fieltro y tela, sin modificar (a y c) y modificadas (b y d), respectivamente.

En las FCA-fieltro las fibras están distribuidas de manera aleatoria, formando un entretejido complejo con diámetros promedio de fibra de 3 μm , mientras que en las FCA-tela las fibras se observan en un arreglo textil llamado tejido plano, en los cuales cada conjunto de fibras pasa alternativamente por encima y por debajo de si mismas, cuyo diámetro promedio de fibra es 5 μm .

Al llevar a cabo la modificación de las FCA con soluciones de ácido nítrico, éstas no modificaron su morfología, lo cual coincide con lo publicado por otros autores [10,20]. Después de la modificación química, las fibras son lavadas con agua desionizada en un proceso repetitivo que tiene como fin eliminar los subproductos de la modificación química. Es en este proceso donde la manipulación mecánica de las FCA-fieltro cambia el arreglo de éstas hacia un diseño más aleatorizado de las fibras que lo componen (ver Figura 4, incisos a y b). Este fenómeno fue observado en mucho menor medida en las FCA-tela (ver Figura 4, incisos c y d).

4.2. Propiedades de textura

El área específica, volumen de poros y diámetro promedio de poros se exhiben en la TABLA 6, para las FCA oxidadas y sin oxidar. Las áreas específicas de las FCA elaboradas a partir de PAN y Novoloid pueden presentar valores entre los 700-1200 y 700-2000 m^2/g , respectivamente [47]. En el presente estudio, las áreas específicas de las FCA-PAN y FCA-Novoloid sin oxidar variaron entre 1004-1172 y 1014-1542 m^2/g , respectivamente, lo cual coincide con los rangos reportados anteriormente y es similar a otros valores en la literatura [10,20, 48-51]. En el caso de las FCA-PAN, investigadores como Diaz y cols. [48] reportaron un área específica de 1140 m^2/g , mientras que Li y cols. [49] un área de 690 m^2/g ,

esto es debido a la diferencia en el proceso de manufactura de los proveedores de tales fibras, siendo en el primer caso una fibra comercializada por la compañía KoTHmex y el segundo elaborado por el Instituto de Química del Carbón de la Academia de Ciencias de China. En la TABLA 6 se observa que existe una tendencia de aumento en el volumen de poro de las FCA conforme se incrementa el área específica y viceversa, lo cual es importante porque implica que entre mayor sea la cantidad de poros en la fibra (creados por la activación de las mismas o por el proceso de oxidación al que fueron sometidas), mayor es el volumen disponible para que se lleve a cabo la adsorción de cationes en solución acuosa.

TABLA 6

PROPIEDADES DE TEXTURA DE LAS DIFERENTES FCA

Tipo de FCA	Area específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (nm)	Distribución de poros			
				% Microporos	% Mesoporos		% Macroporos
				<2nm	2<d<4 nm	4<d<50 nm	d>50 nm
AW1104 - 0% (1)*	1004	0.488	1.944	55.34	38.07	4.79	1.8
AW1104 - 7.5% (1)*	1118	0.561	1.989	52.63	39.42	5.93	2.02
AW1104 - 15% (1)*	1120	0.546	1.938	54.47	39.1	3.72	2.71
AW1104 - 0% (2)*	1172	0.568	1.931	70.77	25.33	3.43	0.47
AW1104 - 7.5% (2)*	1306	0.646	1.961	67.22	28.29	4.08	0.41
AW1104 - 15% (2)*	1156	0.574	1.968	65.95	29.48	4.13	0.43
ACN-211-15	1236	0.576	1.913	63.91	30.72	5.13	0.24
ACN-211-15 - 15%	1370	0.639	1.914	77.13	17.46	4.02	1.39
ACN-211-10	1014	0.462	1.889	86.28	11.21	1.87	0.63
ACN-210-15	1542	0.701	1.87	91.11	7.48	0.81	0.6

* Los números entre paréntesis indican el lote al que pertenecen.

En la TABLA 6 también se muestra el diámetro promedio de poro y se observa que para todas las fibras es menor a 2 nm, además de que el % de microporos es mayor que el de mesoporos y macroporos. Por otra parte, en la Figura A del Apéndice A, la isoterma de adsorción-desorción es de tipo I, lo cual es característico de un material microporoso. Esto indica que la estructura de la FCA

está constituida principalmente por los microporos, lo cual coincide con otras investigaciones [10,20, 48-50]. Hsieh y cols. [50] encontraron que el diámetro promedio de poros de tres FCA-PAN no excedía los 2 nm y demostraron que más del 97 % de la distribución de poros es atribuida a los microporos en todos los casos. Resultados similares fueron obtenidos por Rangel-Mendez y cols. [10], quienes afirman que más del 90 % del volumen total de poros es atribuido a los microporos de la FCA.

En la TABLA 6, se puede apreciar que el volumen de poros aumenta cuando las FCA son oxidadas con soluciones de ácido nítrico al 7.5% v/v, pero disminuye al ser oxidadas al 15%. Una explicación a este fenómeno es que los poros de las FCA se erosionan, o se bloquean los accesos a los mismos, debido a los productos de la degradación producidos durante la reacción química a altas concentraciones de HNO_3 .

4.3. Propiedades fisicoquímicas

La concentración de sitios activos y el Punto de Carga Cero (PCC) de las FCA estudiadas son mostrados en la TABLA 7. Los datos experimentales y ejemplos de cálculos de los sitios activos, PCC y carga superficial se encuentran en los Apéndices B y C, respectivamente.

Para ambos tipos de fibra (tela o fieltro), la concentración de sitios ácidos totales supera a la de sitios básicos totales, excepto en el caso de la FCA ACN 211-10 y ACN 210-15, cuya naturaleza básica queda manifiesta dado su bajo contenido de sitios ácidos y los valores más altos de PCC comparado con las demás FCAs.

TABLA 7

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS DIFERENTES FCA

Tipo de FCA	Sitios activos, (meq/g)					PCC
	Ácidos				Básicos totales (meq/g)	
	Carboxílicos (meq/g)	Lactónicos (meq/g)	Fenólicos (meq/g)	Ácidos totales (meq/g)		
AW1104 - 0% (1)	0.400	0.340	0.385	1.125	0.320	4.15
AW1104 - 7.5% (1)	0.852	0.109	0.780	1.741	0.295	3.45
AW1104 - 15% (1)	0.500	0.420	0.630	1.550	0.320	3.83
AW1104 - 0% (2)	0.408	0.232	0.611	1.251	0.201	5.16
AW1104 - 7.5% (2)	0.555	0.290	0.818	1.663	0.273	3.34
AW1104 - 15% (2)	0.596	0.332	0.900	1.828	0.280	3.42
ACN-211-15	0.340	0.140	0.470	0.950	0.460	6.13
ACN-211-15 - 15%	0.600	0.400	0.600	1.600	0.300	3.84
ACN-211-10	0.220	0.120	0.100	0.440	0.360	7.97
ACN-210-15	0.180	0.080	0.115	0.375	0.460	9.39

La cantidad de sitios ácidos presentes en las fibras tipo tela (AW1104) sin oxidar está entre 1.125-1.251 meq/g. Valores de 1.00, 1.10 y 1.05 meq/g en la cantidad de sitios ácidos de FCA-PAN fueron obtenidos por Rangel-Mendez y cols. [10], Leyva-Ramos y cols. [20] y Díaz-Flores y cols. [48], respectivamente, siendo estos valores similares a los obtenidos en este estudio. Además, la cantidad de sitios básicos reportada para este tipo de fibras ronda los 0.296 a 0.35 meq/g según lo reportado por Díaz-Flores y cols. [48] y Leyva-Ramos y cols [20], respectivamente, siendo similares a los reportados en la TABLA 7.

El aumento en la cantidad de sitios ácidos que se observa al oxidar la FCA AW1104 (2) con una solución al 7.5% de HNO₃ es de 1.32 veces, mientras que al oxidarla al 15% el incremento es de 1.46 veces. Incrementos similares de 2.36 y 1.82 fueron reportados por Rangel-Mendez y cols. [10] y Leyva-Ramos y cols. [20], sin embargo, las concentraciones de ácido nítrico con las que oxidaron las FCA son distintas a las trabajadas en este estudio. De forma similar, al oxidar la FCA

ACN 211-15 (tipo fieltro) el aumento en la cantidad de sitios ácidos al oxidar al 15% es de 1.68 veces.

Las concentraciones de los diferentes tipos de sitios ácidos, carboxílicos, lactónicos y fenólicos, también fueron evaluadas (TABLA 7) y se observó que la fibra AW1104 y la ACN 211-15 son las que contienen una mayor cantidad de sitios carboxílicos y fenólicos. Además, al oxidar las FCA con ácido nítrico, se incrementa la concentración de este tipo de sitios ácidos.

La TABLA 7 también muestra el PCC de las fibras modificadas y sin modificar. El PCC cambiará dependiendo del nivel de oxidación, pasando a valores de pH bajos cuando el grado de oxidación se incrementa, debido a la introducción de grupos funcionales oxigenados [10]. Como se puede observar en la TABLA 7, los valores de PCC de las fibras sin modificar disminuyen cuando son oxidadas con ácido nítrico. A valores de pH menores del PCC la carga superficial de las FCA es positiva, dada la saturación de los sitios ácidos con protones de la solución, mientras que a pH's mayores la carga superficial es negativa por la ausencia de protones adsorbidos sobre la FCA y la alta electronegatividad de los grupos oxigenados sobre la superficie de las fibras. En la Figura 5 se muestra la carga superficial de cada una de las FCA donde se aprecia claramente que cuando el pH de la solución es menor al PCC, la carga superficial es positiva, mientras que a pH's mayores es negativa (situación que beneficia la adsorción de cationes en solución acuosa).

En la Figura 6 se muestra la relación entre el PCC de las FCA y la cantidad de sitios ácidos totales (SAT). Al incrementar la cantidad de SAT en la superficie de la FCA como resultado de un proceso de oxidación, el PCC será menor.

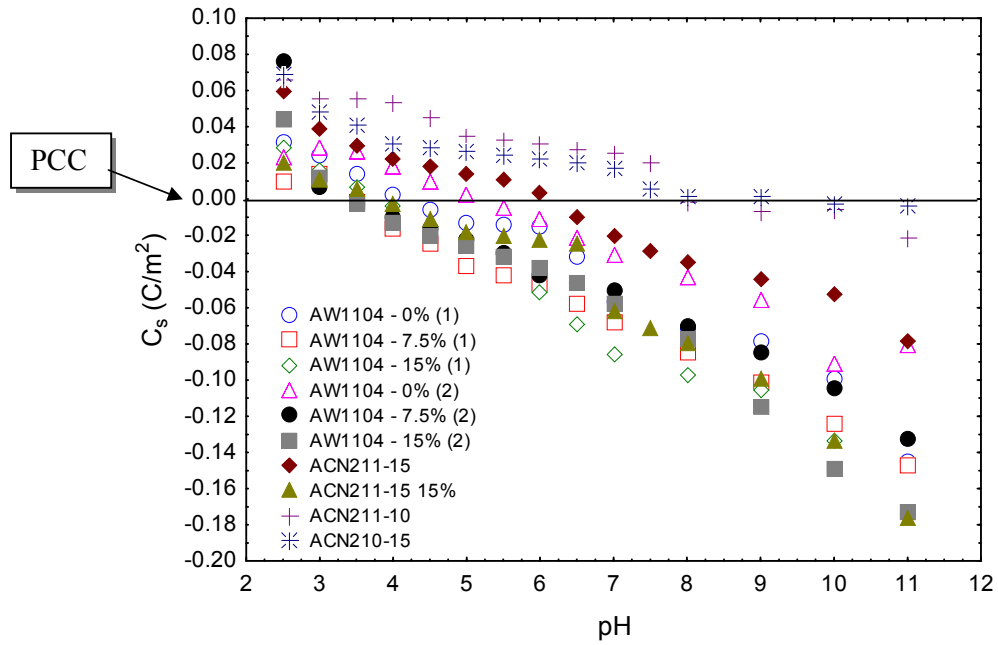


Figura 5 – Gráfica de distribución de la carga superficial de las FCA.

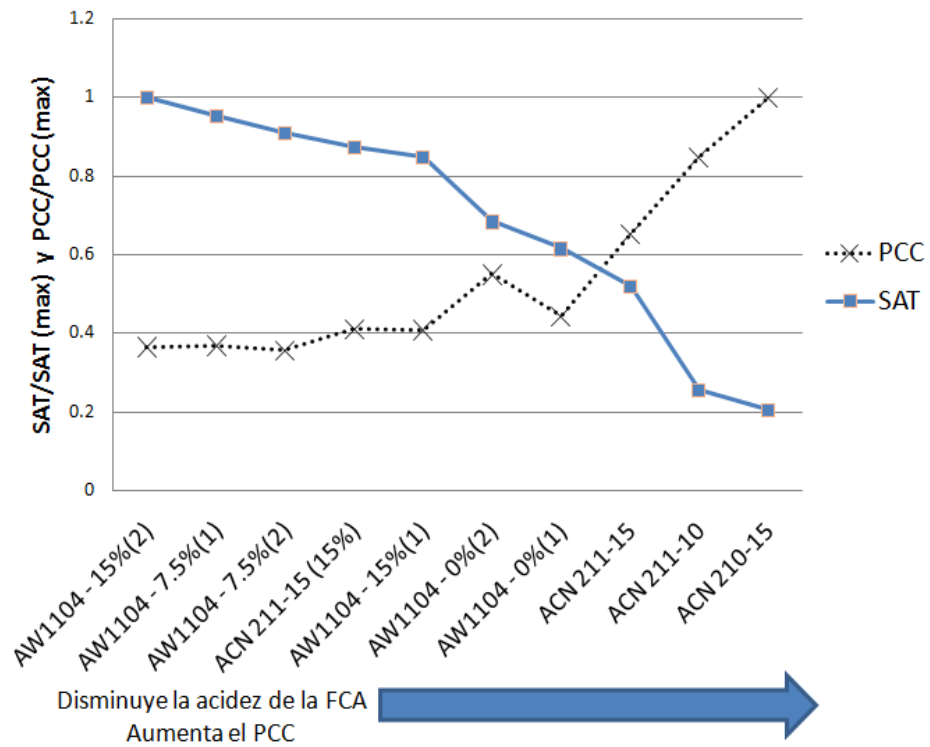


Figura 6 – Relación gráfica entre el PCC y los SAT.

4.4. Selección de la mejor FCA para la adsorción de Ni²⁺ y Zn²⁺

4.4.1. Isotermas de adsorción

Los datos experimentales de las isotermas de adsorción de Ni(II) y Zn(II) a pH 6 y 25°C (Apéndice D) se ajustaron por las isotermas de Langmuir (LA), Freundlich (FR) y Redlich-Peterson (RP), las cuales se representan matemáticamente con las ecuaciones 12, 13 y 14 de la sección 2.3. Las constantes de éstas isotermas se determinaron como se muestra en la sección 2.4. En la TABLA 8 se muestran las constantes y el % de desviación (% D) de cada una de éstas isotermas. Aquí se observa que los datos experimentales del Ni(II) se interpretan mejor por la isoterma de RP, ya que en la mayor parte de los casos el %D (2.19 a 42.43) son menores que para la de FR (6.08-89.85) y LA (7.2-89.85). En el caso del Zn(II) ocurre lo mismo, siendo el modelo RP el de menor %D (3.00-21.01) seguido de FR (4.46-20.91) y LA (3.66-25.48).

Generalmente, otros trabajos sólo han realizado ajustes con los modelos de LA y FR. Afkhami y cols. [25] adsorbieron níquel y zinc sobre FCAs impregnadas con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y obtuvieron que el modelo de LA representa mejor los datos experimentales de las isotermas de adsorción que el modelo de FR, por presentar un mejor ajuste con un menor %D promedio.

Fue seleccionada la isoterma de RP para interpretar los datos de equilibrio de adsorción por ser la que ajustó mejor más casos (16 de 20), que las isotermas de LA y FR. Es importante mencionar que cada modelo de isoterma se fundamentó en suposiciones teóricas. En este caso, el hecho de que el modelo

ajuste mejor los datos experimentales no indica que la adsorción ocurra bajo estos fundamentos teóricos.

TABLA 8

**PARÁMETROS AJUSTADOS DE LAS ISOTERMAS DE LA, FR y RP A
pH=6 y 25°C**

Elemento	FCA - % oxidación (LOTE)	Langmuir			Freundlich			Redlich Peterson			
		q_m	K_L	% D	K_F	n	% D	K_R	a_R	B	% D
Ni ²⁺	AW1104 - 0%	9.97	3.379	10.50	5.97	7.998	6.26	83.31	12.10	0.907	2.19
	AW1104 - 7.5%	22.22	2.090	27.07	12.37	6.752	17.57	274.6	20.23	0.874	15.21
	AW1104 - 15%	17.75	0.365	13.00	6.63	4.717	12.21	27.19	3.35	0.830	7.79
	AW1104 - 0% (2)	14.01	0.391	7.28	5.81	4.770	10.49	9.71	1.04	0.902	2.41
	AW1104 - 7.5% (2)	18.87	0.107	30.74	6.90	5.086	11.82	694.0	100.0	0.805	14.39
	AW1104 - 15% (2)	21.02	2.642	15.16	11.48	5.758	16.38	139.2	9.55	0.892	6.35
	ACN-211-15	4.60	0.147	7.92	2.09	6.569	6.08	1.83	0.69	0.893	5.66
	ACN-211-15 - 15%	18.95	0.106	29.57	5.89	4.364	10.76	682.7	113.9	0.775	10.87
	ACN-211-10	0.47	4.1E-02	39.45	0.17	6.3	42.29	8.67E-03	5.49E-04	1.617	42.43
ACN-210-15	1.08	5.2E+05	89.85	1.08	1.5E+06	89.85	9.03E-02	1.69E-04	2.277	12.11	
Zn ²⁺	AW1104 - 0%	12.09	0.260	9.86	4.51	5.333	7.09	9.58	1.61	0.864	3.52
	AW1104 - 7.5%	25.23	1.907	21.17	12.41	6.424	15.56	231.1	14.35	0.900	3.08
	AW1104 - 15%	27.92	0.049	25.48	6.97	4.081	7.30	179.3	24.68	0.763	6.45
	AW1104 - 0% (2)	17.75	0.691	18.49	7.74	6.064	4.87	381.6	46.01	0.849	3.00
	AW1104 - 7.5% (2)	23.67	0.105	23.95	6.57	4.199	5.57	66.18	9.10	0.781	3.79
	AW1104 - 15% (2)	22.66	1.775	12.99	10.45	5.986	17.42	80.22	5.50	0.902	11.27
	ACN-211-15	15.25	0.069	3.66	3.63	3.861	15.15	1.06	0.07	1.000	3.66
	ACN-211-15 - 15%	26.34	0.039	21.08	6.53	4.185	4.46	882.7	134.2	0.763	4.33
	ACN-211-10	6.42	0.004	17.35	0.11	1.633	20.08	2.33E-02	4.75E-03	0.932	17.87
ACN-210-15	4.18	0.009	22.04	0.19	2.044	20.91	6.52E-02	9.10E-02	0.712	21.01	

4.4.2. Adsorción de níquel sobre FCAs modificadas y sin modificar

Varios estudios sobre la adsorción de Ni(II) sobre FCAs modificadas y sin modificar han sido reportados en la literatura [4,22,23,25,52], sin embargo ninguno de éstos estudia fibras elaboradas a partir de PAN o fenol-formaldehído y sólo uno

estudia la modificación de fibras de brea de alquitrán con HNO_3 [23], razón de la importancia de este estudio.

En la Figura 7 se muestran las isotermas de adsorción del $\text{Ni}(\text{II})$ sobre las diferentes FCA a pH 6 y temperatura de 25°C (ver diagramas de especiación en Apéndice E).

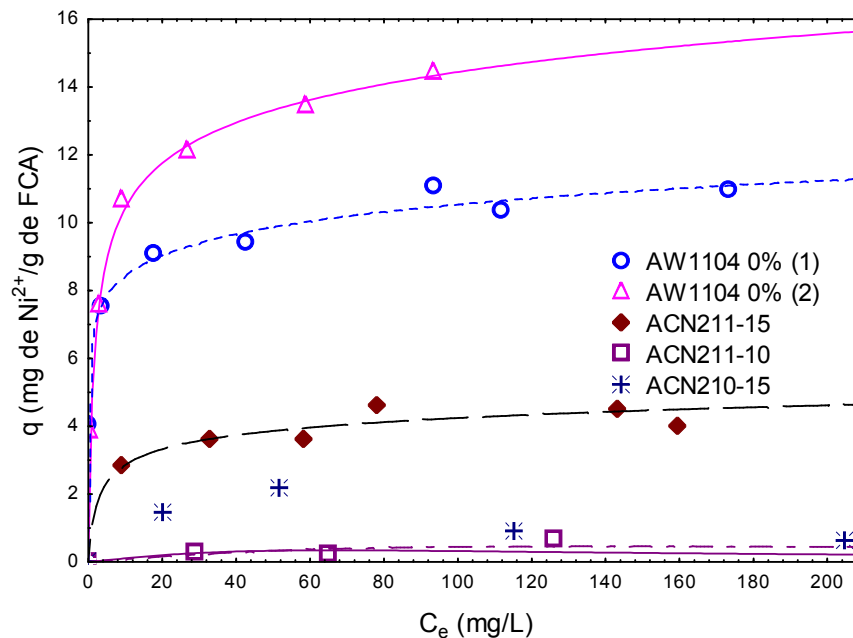


Figura 7 – Isotermas de adsorción del Ni^{2+} sobre las FCA sin oxidar.

En la Figura 7, se observa que la FCA sin oxidar que mejor adsorbe $\text{Ni}(\text{II})$ es la AW1104 (2), mostrando una capacidad de adsorción de 1.38 y 3.37 veces más que de las fibras AW1104 (1) y ACN 211-15, respectivamente. Por otra parte, prácticamente no hubo adsorción de níquel sobre las FCAs ACN 211-10 y 210-15. Debido a lo anterior, se encontró que las capacidades de adsorción de las fibras a $C_e = 200 \text{ mg/L}$, se incrementa en el orden:

$$\text{ACN210-15} < \text{ACN211-10} < \text{ACN211-15} < \text{AW1104 (1)} < \text{AW1104 (2)}$$

Lo anterior coincide con el orden en el que la concentración de sitios carboxílicos y sitios ácidos totales (SAT) de las fibras aumenta. Es sabido que al

incrementar los sitios ácidos de la FCA, en especial los carboxílicos, la capacidad de adsorción hacia los cationes en solución acuosa aumenta [10,17,23,27]. Lo anterior se atribuye porque a pH=6 los grupos carboxílicos se encuentran ionizados en su totalidad, confiriéndole una carga negativa a la superficie de la fibra, mientras que los grupos lactónicos lo hacen a través de los pares de electrones libres en los átomos de oxígeno (ver ecuaciones 2 y 3).

Sin embargo, el PCC decrece en el siguiente orden:

ACN210-15 > ACN211-10 > ACN211-15 > AW1104 (2) > AW1104 (1)

La FCA AW1104 (1) tiene el menor PCC = 4.15 , y por tanto una carga superficial más negativa a pH 6 que beneficiaría más la atracción electrostática de cationes, sin embargo, la AW1104 (2) fue la que adsorbió una mayor cantidad de Ni(II) a pesar de tener un PCC = 5.16. Esta diferencia en el PCC puede presentarse debido a efectos de porosidad, tamaño de partícula, hidrofobicidad e incluso impurezas [36], sin embargo, es importante recordar que el PCC no es la única característica en la FCA que debe considerarse en el fenómeno de adsorción, sino que es el conjunto de características fisicoquímicas y de textura de la FCA.

Las FCA que se oxidaron con soluciones a diversos %v/v de HNO₃ fueron la AW1104 (2) y ACN211-15 de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.3.2 con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción de las FCA, introduciendo grupos funcionales oxigenados en la superficie de éstas (ver Figura 8). En la Figura 8 inciso a), se puede observar que la oxidación de la FCA AW1104 (2) con soluciones de HNO₃ concentrado al 7.5 y 15% (v/v) incrementó la capacidad de adsorción a C_e = 200 mg/L en 1.26 y 1.66 veces, respectivamente. Esto se debe a

un incremento en la concentración de SAT de 1.32 y 1.46 veces, y una disminución del PCC de 1.54 y 1.51 veces, respectivamente.

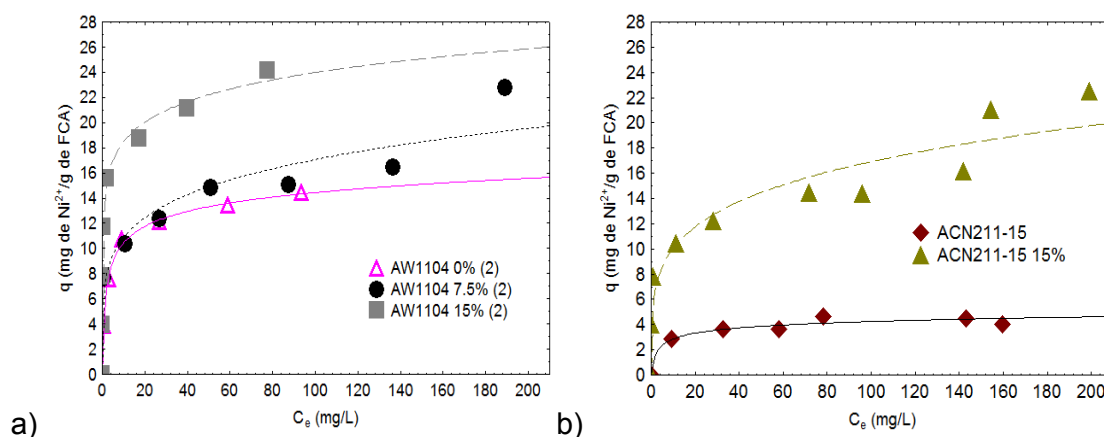


Figura 8 – Isothermas de adsorción del Ni^{2+} sobre las FCA a) AW1104 y b) ACN 211-15 oxidadas.

Por otra parte fue incrementada 4.28 veces la capacidad de adsorción de las fibras ACN211-15 al oxidarla al 15% v/v HNO_3 (ver Figura 8 inciso b). Este último incremento es mayor, dado que al oxidar la fibra ACN211-15 los sitios carboxílicos y los SAT se incrementaron 1.76 y 1.68, respectivamente. Por otra parte, el PCC se redujo 1.60 veces, favoreciendo más la adsorción de $Ni(II)$ en solución acuosa. Sin embargo, en los incisos a) y b) de la Figura 8 se observa que a $C_e = 200$ mg/L la masa de níquel adsorbido por la FCA AW1104-15% (2) es 25.8 mg/g, mientras que la ACN211-15 oxidada al 15% adsorbe 19.7 mg/g. Esta diferencia de 1.31 veces en la capacidad de adsorción muestra claramente que la FCA AW1104 15% (2) es la que mejor adsorbe $Ni(II)$ en solución acuosa, coincidiendo con los valores de concentración de SAT y PCC, en relación con las demás FCAs oxidadas (ver TABLA 7).

El modelo de RP, con el que se ajustó los datos de equilibrio en las Figuras 7 y 8, puede ser usado para calcular el valor de máxima capacidad de adsorción en el equilibrio a una $C_e = 200$ mg/L. Graficando la máxima capacidad de

adsorción contra la concentración de los diferentes tipos de sitios se obtienen correlaciones entre la masa del metal adsorbido y la concentración de estos sitios tal como se muestra en la Figura 9. La forma en que se realizan estos cálculos, así como los resultados obtenidos están expuestos en el Apéndice F.

En la Figura 9, las gráficas a), c) y d) exhiben una buena correlación entre los datos ($R^2 > 0.863$), y se observa que la tendencia lineal en el incremento de la capacidad de adsorción es consecuencia del aumento en la concentración en los sitios activos carboxílicos, fenólicos y en general por el incremento en los SAT. Sin embargo, las gráficas que muestran la correlación de la variación de la capacidad de adsorción con respecto a los sitios lactónicos (Figura 9, b), mostraron un valor de $R^2 < 0.299$, esto indica que no existe tendencia en el efecto de los sitios lactónicos sobre la capacidad de adsorción de la FCA.

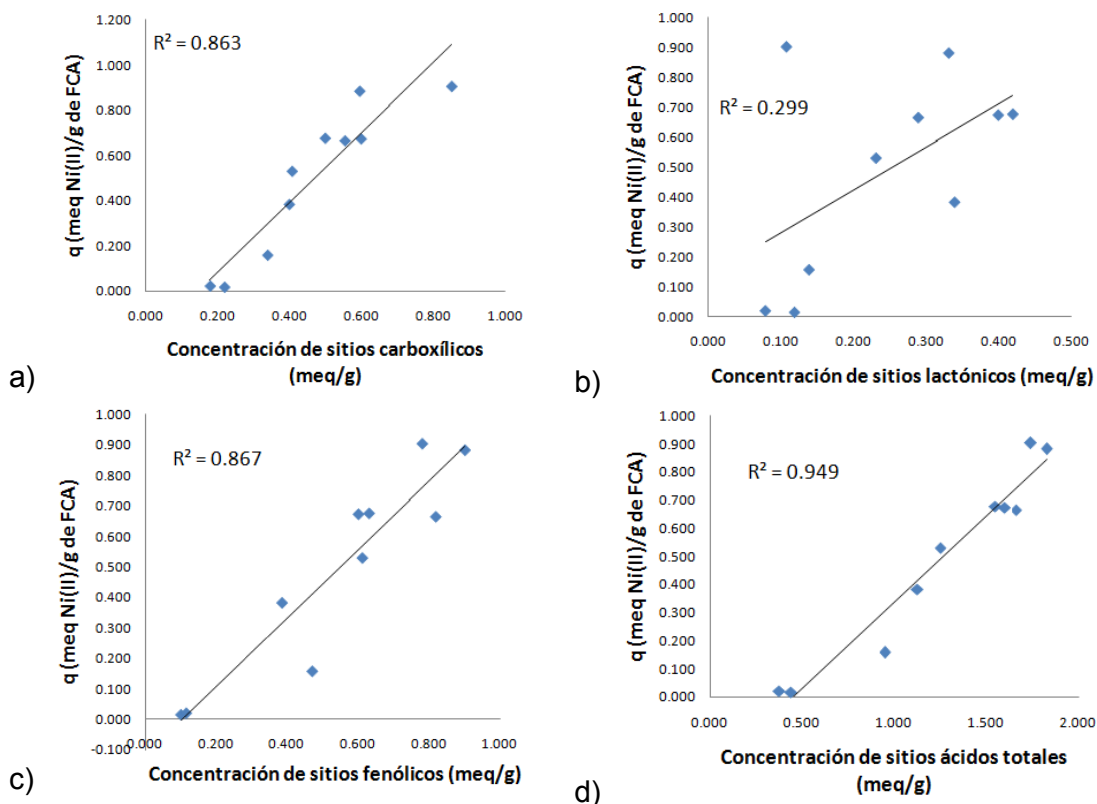


Figura 9 – Correlaciones de variación de la capacidad de adsorción del níquel con respecto a los sitios a) carboxílicos, b) lactónicos, c) fenólicos y d) ácidos totales.

4.4.3. Adsorción de zinc sobre FCAs modificadas y sin modificar

Existen pocos estudios sobre la adsorción de zinc sobre FCAs [9,17,25], entre los cuales un estudio involucra adsorción sobre fibras elaboradas a partir de resinas fenólicas [17], pero ninguno sobre FCA-PAN, ni sobre fibras modificadas con ácido nítrico, siendo ésta otra razón de importancia para este estudio.

Las isotermas de adsorción de Zn(II) sobre las diferentes FCAs a pH 6 y temperatura de 25°C son mostradas en la Figura 10. En esta figura se observa que las capacidades de adsorción de las fibras a $C_e = 200$ mg/L, se incrementa en el siguiente orden:

ACN210-15 <ACN211-10 <AW1104 (1) <ACN211-15 <AW1104 (2)

Este orden es diferente al cual la concentración de sitios carboxílicos y SAT de las fibras aumenta:

ACN210-15 <ACN211-10 <ACN211-15 <AW1104 (1) <AW1104 (2)

Y el PCC de las fibras decrece:

ACN210-15 >ACN211-10 >ACN211-15 >AW1104 (2) >AW1104 (1)

Al igual que con el níquel, la fibra AW1104 (2) fue la que presentó mayor capacidad de adsorción de Zn(II), siendo 24.4 mg/g a la concentración de equilibrio de 200 mg/L. La segunda FCA que mejor adsorbe zinc es la ACN211-15 tipo fieltro y como se puede observar en la TABLA 7, esta fibra contiene una menor concentración de SAT y un mayor PCC que la AW1104 (1). Este comportamiento se puede atribuir a que (i) la adsorción del ion zinc se favorece por la presencia de un tipo específico de sitios activos en la FCA, (ii) existe una combinación específica de sitios activos ó (iii) una quimisorción del ion zinc sobre la FCA.

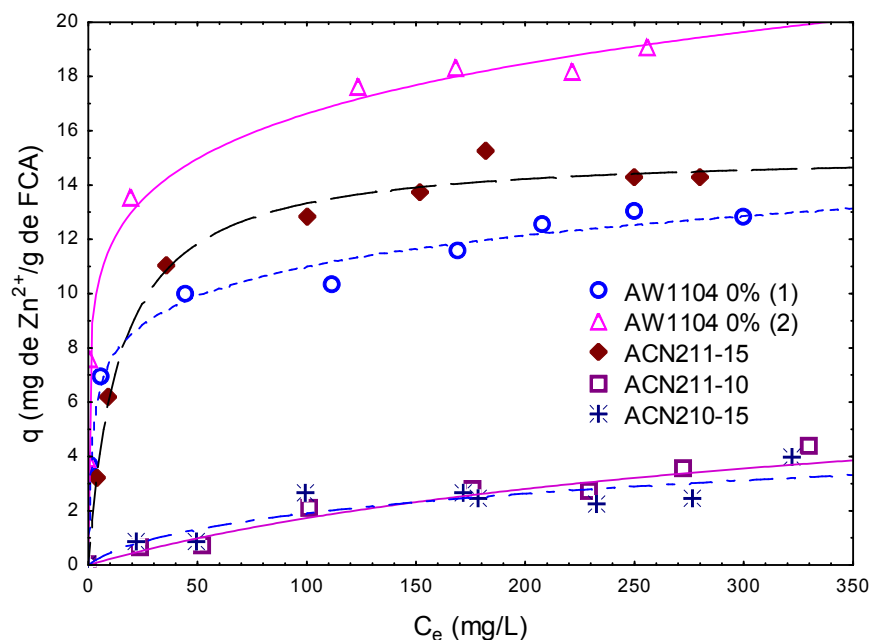


Figura 10 – Isotermas de adsorción del Zn²⁺ sobre las FCA no oxidadas.

En el caso (i), se observó en las Figuras 7 y 10 que las FCA tipo fieltro (elaboradas a partir de fenol-formaldehído) adsorben una mayor cantidad de Zn(II) que de Ni(II). Una diferencia importante en el proceso de fabricación de las fibras tipo tela y fieltro es que en el proceso de pirólisis de las mismas se pueden quimisorber heteroátomos a la estructura gráfica del carbón formado. En el caso de la pirólisis de las FCA-PAN el principal heteroátomo que se quimisorbe [53] en forma de aminas terciarias, pirimidinas o piridinas [Error! Reference source not found.] (ver ecuaciones 5, 7 y 9) es el nitrógeno. Mientras que en el caso de las FCA-fenol-formaldehído (tipo fieltro) el oxígeno se quimisorbe en enlaces éter en la capa gráfica [54], e incluso forma grupos pirona o iones pirilo (ecuaciones 6 y 8) en la superficie de las fibras [36]. Lo anterior indica que el contenido de oxígeno en las FCA fieltro es relativamente más alto que en las tipo tela, por lo que se puede asumir que la cantidad de sitios funcionales altamente electronegativos está presente en mayor cantidad en las FCA fieltro que en las tipo tela. La

electronegatividad del oxígeno (3.5) es más alta que el nitrógeno (3.0), mientras que la electronegatividad del zinc (1.65) es más baja que el níquel (1.91). Entre más grande sea la diferencia de electronegatividades entre dos átomos, mayor será la atracción entre ellos y mayor la tendencia a formar enlaces del tipo iónicos [55]. La anterior puede ser una de las causas por las que el ion zinc tiene interacciones electrostáticas más fuertes con los sitios ácidos de Brønsted-Lowry con carga negativa y los sitios básicos de Lewis (principalmente grupos oxigenados con pares de electrones libres), lo cual explicaría la mayor afinidad de las FCA tipo fieltro para adsorber Zn(II).

Para el segundo caso (ii), se elaboró una gráfica de la relación entre la cantidad adsorbida de Zn(II) y Ni(II) ($q_m \text{ Zn(II)}/q_m \text{ Ni(II)}$) y los sitios ácidos totales/sitios básicos totales (SAT/SBT) como se muestra en la Figura 11. Los datos de ésta figura se obtuvieron de acuerdo a los cálculos del Apéndice F.

Cada punto sobre la Figura 11 corresponde a una de las FCA estudiadas en el presente trabajo, dado que cada una de ellas se trabajó con los iones níquel y zinc. En el caso que una FCA adsorba más zinc en solución acuosa que níquel, el valor de la relación $q_m \text{ Zn(II)}/q_m \text{ Ni(II)}$ será más grande. La principal característica de las FCA que se comportaron de esta manera fue que tenían una relación SAT/SBT muy baja como se puede ver en la Figura 11. Aunque la relación SAT/SBT resulta útil para explicar porque ciertas FCA adsorben mejor zinc que níquel, en casos donde se oxida la FCA no se observa el mismo efecto, puesto que para aumentar la cantidad de sitios ácidos se tiene que modificar con ácido nítrico la superficie, atacando así los sitios básicos totales y por tanto reduciendo su concentración, lo que lleva a un aumento en la relación SAT/SBT. Como consecuencia, se presenta una reducción en la afinidad para adsorber Zn(II) con

respecto del Ni(II), hasta llegar a niveles donde se adsorben por igual ($q_m \text{Zn(II)}/q_m \text{Ni(II)} \approx 1$).

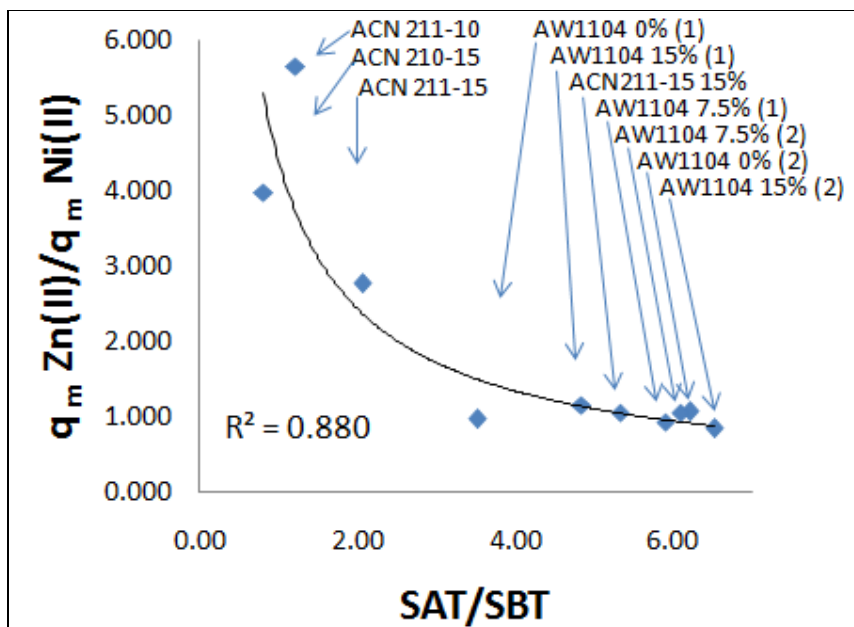


Figura 11 – Tendencia de incremento en la afinidad para adsorber zinc al disminuir la relación SAT/SBT.

Por último (iii), aunque el PCC es mayor de 6.13 para las fibras ACN 211-15, 211-10 y 210-15, el Zn(II) presenta una mayor afinidad para adsorberse sobre estas fibras que el Ni(II). Este comportamiento puede atribuirse a que la electronegatividad del zinc (1.65) es mucho menor que el níquel (1.91) y como consecuencia exista una menor repulsión sobre la superficie de la FCA a pH=6, con la posibilidad de formar una pequeña cantidad de enlaces comparables a la quimisorción.

Las fibras AW1104 (2) y ACN 211-15 fueron las que presentaron una mayor capacidad para adsorber Zn(II) y fueron oxidadas según lo descrito en la sección 3.3.2. Los datos experimentales se encuentran en el Apéndice D, los ajustes a los modelos de isotermas de adsorción en la TABLA 8 y los resultados son observados en la Figura 12.

En la Figura 12 inciso a) se puede ver que la FCA AW1104 (2), a una concentración de equilibrio de 200 mg/L, al ser oxidada con soluciones de HNO_3 al 7.5% y 15% v/v, se incrementa su capacidad de adsorción hacia los iones Zn^{2+} en 1.25 y 1.32 veces, respectivamente, esto debido principalmente al aumento en la concentración de sitios ácidos totales (1.33 y 1.46 veces) y la disminución del PCC (1.54 y 1.51 veces, ver TABLA 7).

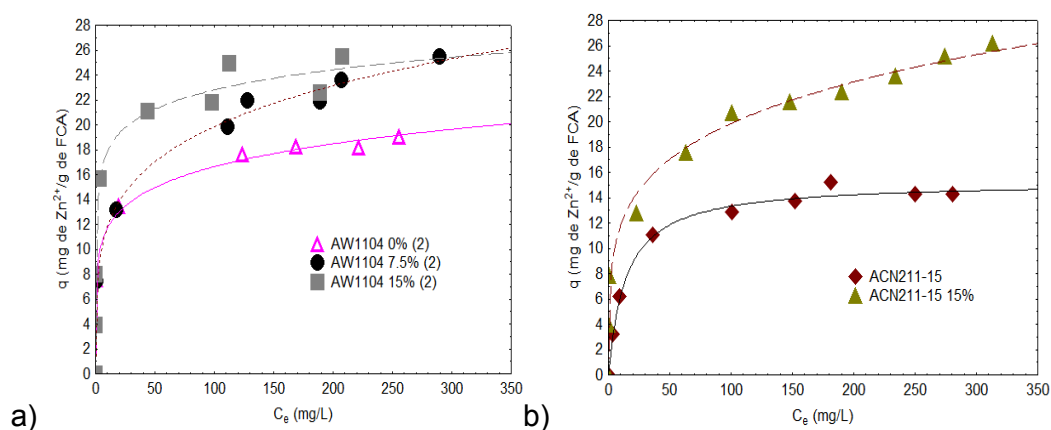


Figura 12 – Isothermas de adsorción del Zn^{2+} sobre las FCA a) AW1104 y b) ACN 211-15 oxidadas.

Resultados similares fueron observados para la ACN 211-15 (Figura 12 inciso b), en este caso la cantidad adsorbida del ion zinc fue incrementada 1.63 veces. Nuevamente este fenómeno se atribuye a un aumento en los sitios ácidos totales (1.68 veces) y una disminución en el PCC (1.6 veces) de la ACN 211-15.

Un análisis similar al realizado con el níquel donde se correlaciona la capacidad de adsorción con la concentración de sitios activos, también se hizo para el ion zinc, donde se utilizó el modelo de RP para calcular el valor de capacidad de adsorción en el equilibrio a la concentración de 200 mg/L. La forma en que se realizan estos cálculos y los resultados obtenidos están expuestos en el Apéndice F. Los resultados y las correlaciones se muestran en la Figura 13.

En la Figura 13 se observa que la capacidad de adsorción del Zn^{2+} sigue una tendencia lineal de aumento al igual que la concentración de sitios activos carboxílicos, fenólicos y ácidos totales. La correlación de los datos presentan un buen ajuste lineal ($R^2 > 0.813$) y muestra que a mayor concentración de sitios ácidos totales, mayor es la remoción de zinc en solución acuosa.

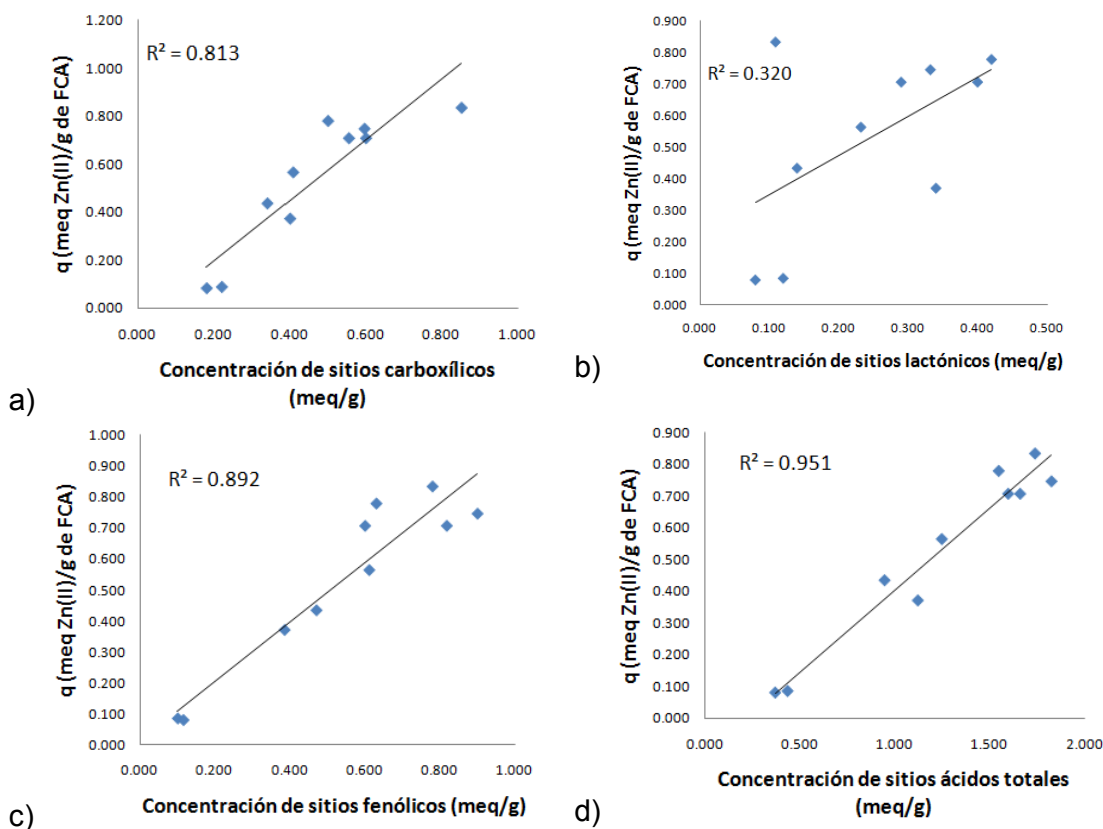


Figura 13 – Correlaciones de variación de la capacidad de adsorción del zinc con respecto a los sitios a) carboxílicos, b) lactónicos, c) fenólicos y d) ácidos totales.

Por otra parte, la capacidad de adsorción con respecto a los sitios lactónicos no tiene buen ajuste lineal ($R^2 = 0.320$), por lo que su participación en la modificación de la capacidad de adsorción no es clara.

Ya que la FCA AW1104 15% (2) adsorbe mejor al níquel y al zinc, ésta fue seleccionada para llevar a cabo los estudios del efecto de diversas variables sobre la capacidad de adsorción (diseño de experimentos) y adsorción competitiva.

4.5. Desorción

Los experimentos de desorción se realizaron inmediatamente después de completarse un experimento de adsorción, según lo descrito en la sección 3.3.6. Generalmente, el análisis de desorción se explica desde el punto de vista de la partícula [56], donde se grafica la cantidad de metal que queda adsorbida en la partícula (q_{par}) después de haber realizado la adsorción. Las etapas de adsorción-desorción son mostradas en la Figura 14, donde los puntos A ($C_i, q_e=0$) y B (C_e, q_e) representan el inicio y el equilibrio de la etapa de adsorción, mientras que el punto D ($C_i'=0, q_e$) corresponde a la masa adsorbida en la fibra antes de iniciar la desorción y que es la misma del punto B, a una concentración inicial $C_i'=0$. Por último, el punto E (C_e', q_{rev}) representa la cantidad adsorbida en la partícula después de la desorción (q_{rev}) a una concentración de equilibrio C_e' . Por lo tanto, la masa de metal adsorbido decrece de q_e a q_{rev} con una pendiente negativa, correspondiente a la relación V/m de la ecuación 39 y que va en sentido inverso a la adsorción. Se considera que el proceso es reversible cuando el equilibrio de desorción se encuentra sobre la isoterma de adsorción, que en este caso se representa como el punto E. El punto F corresponde al caso de adsorción no reversible dado que queda por encima de la isoterma de adsorción. Por otra parte, la desorción del metal puede continuar hasta llegar al punto G, esto puede suceder cuando las condiciones de desorción son diferentes a las cuales se realizó la adsorción, y en este caso se tiende a alcanzar un nuevo equilibrio.

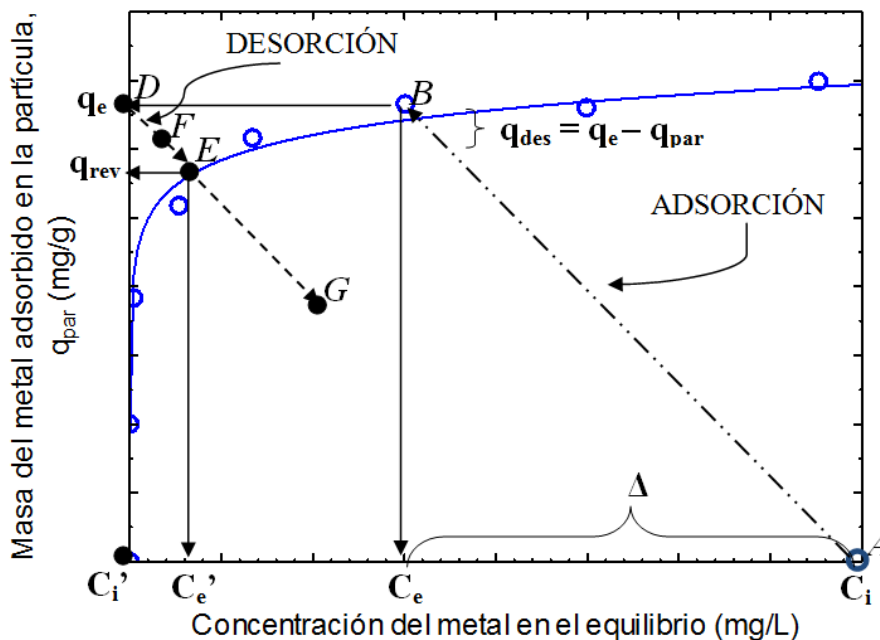


Figura 14 – Ilustración del proceso de adsorción-desorción desde el punto de vista de lo retenido por la partícula.

En la Figura 15 y 16 se muestran los resultados de desorción a las mismas condiciones de adsorción, es decir, a pH=6 y 25°C, y se observa que el níquel y zinc se desorben parcialmente dado que la cantidad de metal que queda adsorbida sobre la FCA queda por encima de la isoterma de adsorción. Además, los porcentajes de desorción que se muestran en la TABLA V del Apéndice G, se encuentran en un intervalo de 0.72 - 8.52% y 0.81 - 8.02% para el ion níquel y zinc, respectivamente. Lo anterior indica que el proceso de adsorción-desorción es parcialmente reversible.

La desorción también fue realizada a pH=4 y se observó que a este nuevo equilibrio hubo una mayor desorción. En este caso los porcentajes de desorción fueron de 11.99 - 39.41% y 18.82 - 42.66% para el Ni(II) y Zn(II), respectivamente.

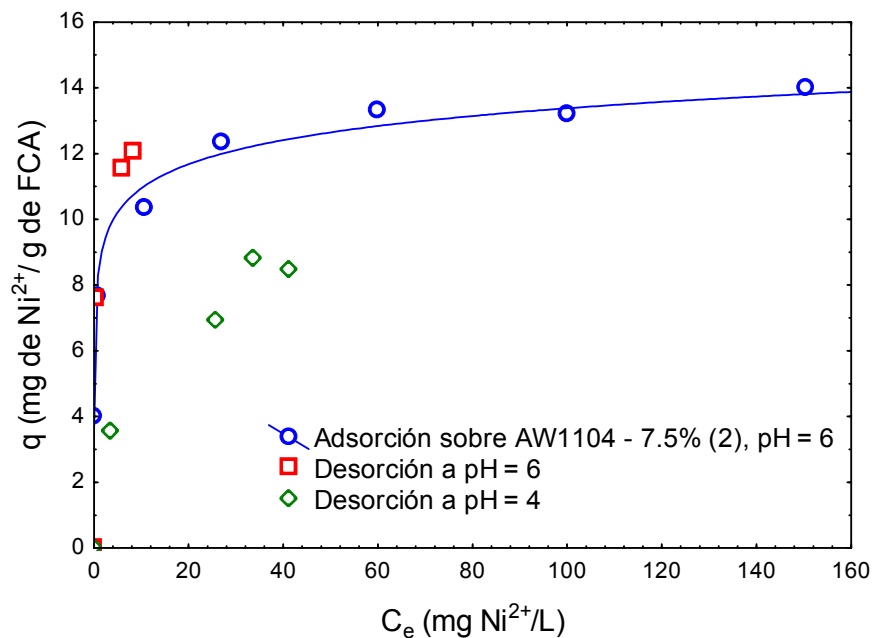


Figura 15 – Isothermas de adsorción-desorción de Ni(II) sobre la FCA AW1104 7.5% (2) a 25°C (Punto de vista de lo retenido por la partícula).

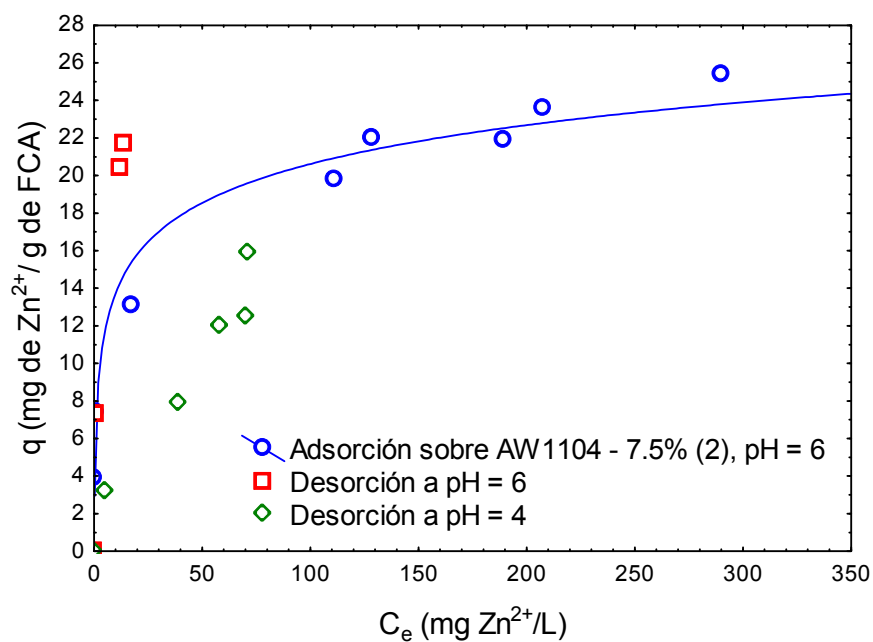
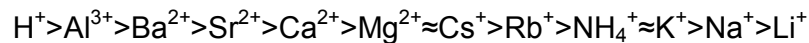


Figura 16 – Isothermas de adsorción-desorción de Zn(II) sobre la FCA AW1104 7.5% (2) a 25°C (Punto de vista de lo retenido por la partícula).

Lo anterior se puede explicar ya que la densidad de carga del ión hidrógeno es mayor a la de cationes presentes en la serie liotrópica [57]:



Esta ordenación indica que, ion por ion, un catión puede ser desplazado por cualquier otro que esté situado más hacia su izquierda, con mayor densidad de carga y, por tanto, mayor fuerza de retención [57]. La concentración en la que se encuentren los cationes en disolución también es un factor importante que puede afectar al desplazamiento catiónico [57]. De aquí que, al disminuir el pH de desorción en dos unidades (y por tanto aumentando la concentración de protones 100 veces), una mayor cantidad de metal es liberado hacia el seno del fluido, indicando así que el principal mecanismo de adsorción que se está llevando a cabo es un intercambio catiónico correspondiente a un proceso de adsorción física.

Un método propuesto en el presente trabajo para la visualización de resultados se basa no en lo retenido por la partícula, sino en lo liberado al seno del fluido (q_{des} , en la ecuación 40) tal como ha sido propuesto en otros trabajos de investigación [58]. Al inicio de la etapa de desorción (Punto X, Figura 17 inciso a) la partícula aún no libera metal a la solución acuosa ($C_i' = 0$, $q_{\text{des}} = 0$), mientras que al equilibrio de la desorción una cierta cantidad es liberada (Punto Y, C_e' , q_{des}). Teóricamente la capacidad de desorción (q_{des}) debe ser graficada contra su concentración al equilibrio (C_e'), sin embargo, dado que C_e' no puede sobrepasar el valor de Δ (desorción total, Figura 17 inciso b) los datos graficados no brindan información clara para su interpretación, por lo cual se propone graficar q_e y q_{des} Vs C_e y así tener una base de comparación coherente entre las capacidades de adsorción y desorción. Al realizar lo anterior, el punto Y se transforma al punto Z (Figura 17 incisos a y b). Gráficamente, el punto Z se ubicaría en las posiciones

($C_e, q_{des}=0$) y ($C_e, q_{des}=q_e$) para los casos de adsorción irreversible y adsorción totalmente reversible, respectivamente. Cabe señalar que en el último caso, el punto Z (desorción) estaría en la misma posición que el punto B (adsorción), lo cual coincide con la definición de un proceso totalmente reversible donde $q_e = q_{des}$.

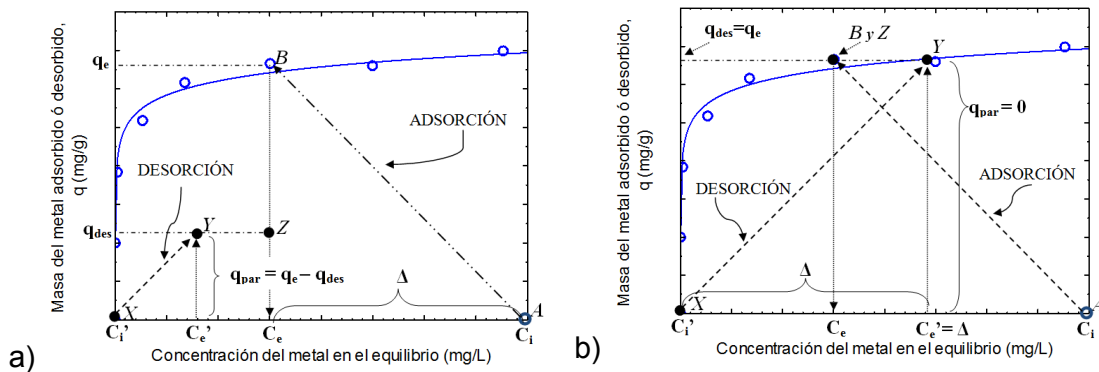


Figura 17 – Ilustración del proceso de adsorción-desorción desde el punto de vista de lo liberado por la partícula. Proceso no reversible a) y totalmente reversible b).

En las Figuras 18 y 19 son mostrados los procesos de adsorción-desorción para el níquel y el zinc, respectivamente, a pH de 4 y 6. Los datos experimentales y los cálculos realizados son mostrados en el Apéndice G.

En la Figura 18 se puede observar que la desorción del níquel al mismo pH que se llevó a cabo la adsorción (pH 6) es muy baja comparada con la desorción a pH 4. En el primer caso, la FCA llega a desorber hasta un 8.5% de metal a la solución desorbente, mientras que a pH 4 desorbe hasta un 39.4%. Como se puede notar en la gráfica, entre más alto sea el porcentaje de desorción más va creciendo la curva de desorción, llegando a ser la misma que la curva de adsorción en el caso de una adsorción completamente reversible (100% de desorción).

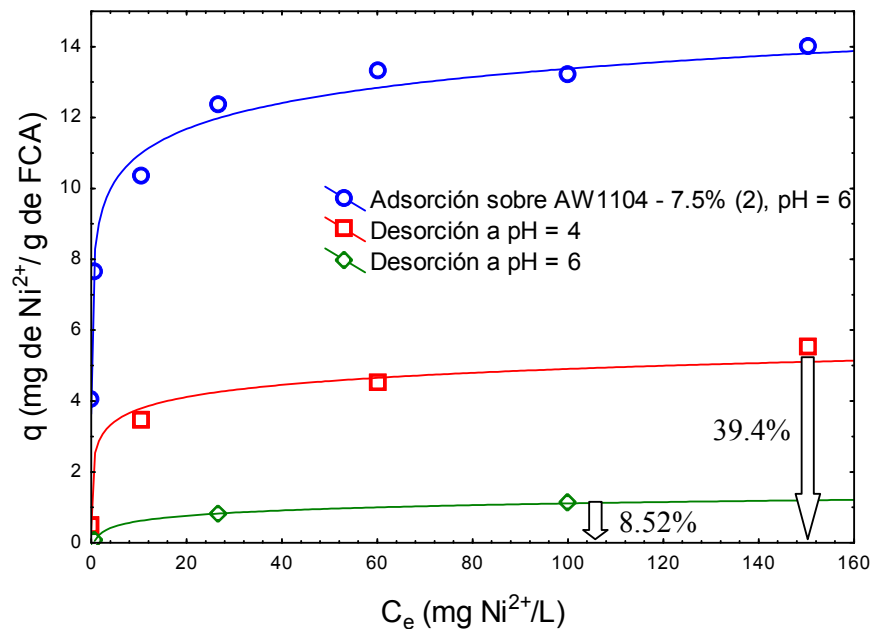


Figura 18 – Isothermas de adsorción-desorción de Ni(II) sobre la FCA AW1104 7.5% (2) a 25°C (Punto de vista de lo liberado por la partícula).

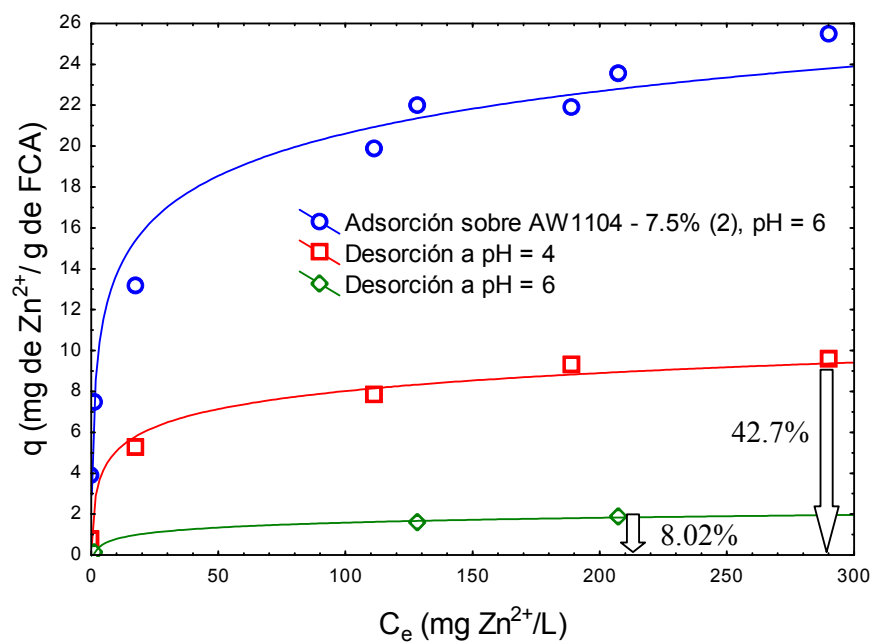


Figura 19 – Isothermas de adsorción-desorción de Zn(II) sobre la FCA AW1104 7.5% (2) a 25°C (Punto de vista de lo liberado por la partícula).

En la Figura 19 se muestra la adsorción a pH 6 y las desorciones a pH 6 y 4 del Zinc sobre la FCA AW1104 7.5% (2). Aquí la capacidad para desorber zinc de la FCA es muy similar al níquel, liberando zinc a la solución desorbente en un 8.0% y 42.6% a pH 6 y 4, respectivamente. Como ya se había mencionado anteriormente, esto indica que el principal mecanismo por el cual se está adsorbiendo zinc es por un intercambio iónico (ecuación 1) y en menor medida por la atracción ejercida por fuerzas electrostáticas.

4.6. Diseño de experimentos

Existen diversas variables que afectan la capacidad de las FCA para adsorber metales pesados en soluciones acuosas. Dentro de estas variables se encuentra principalmente el grado de oxidación de las fibras, el pH y la temperatura de la solución. Con el objetivo de estudiar el efecto de éstas variables sobre la capacidad de la FCA AW1104 del lote 2 (seleccionada previamente como la fibra que mejor adsorbe níquel y zinc) para adsorber a los iones Ni(II) y Zn(II), un diseño de experimentos fue realizado. Para realizar los experimentos se utilizó un diseño factorial 2^3 centrado en caras con tres réplicas y 6 puntos centrales como el mostrado en la TABLA 1 de la sección 2.5. Los rangos y niveles de las variables a estudiar son mostrados en la TABLA 4 de la sección 3.3.8 y la forma de llevar a cabo los experimentos es similar a los experimentos de adsorción descritos en la sección 3.3.5. Los resultados experimentales que fueron obtenidos son mostrados en el Apéndice H, mientras que el análisis de tales datos es mostrado enseguida.

Los datos experimentales fueron analizados por la metodología de superficie de respuesta, esto con la finalidad de encontrar las variables que más afectan a la capacidad de adsorción, así como las condiciones a las cuales ésta es máxima.

4.6.1. Níquel

En el ANOVA mostrado en la TABLA 9, se puede observar claramente que la variable que tiene un mayor efecto sobre la variable de respuesta es el pH de la solución (factor B, ver TABLA 4), ya que posee el valor más grande del estadístico de prueba ($F_0 = 1073$) en relación con las demás variables.

Mediante la observación del modelo de regresión cuadrático de la TABLA 10, se puede observar que el pH de la solución influye de manera positiva sobre la capacidad de adsorción, lo cual significa que con el aumento del pH de la solución la capacidad de la FCA para adsorber níquel se incrementará. Sin embargo existe un efecto negativo de la interacción del pH con el porcentaje de oxidación (valor $P < 0.001$) y con la temperatura (valor $P < 0.001$). Tal incremento o decremento en la capacidad de adsorción puede ser cuantificado mediante la sustitución de las condiciones experimentales en el modelo de regresión ajustado.

TABLA 9

ANOVA PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL NÍQUEL

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	F_0	Valor P	
Modelo	1086.52	11	98.77	340.53	< 0.0001	Significativo
A	13.46	1	13.46	46.40	< 0.0001	
B	311.44	1	311.44	1073.70	< 0.0001	
C	0.82	1	0.82	2.83	0.1053	
A²	9.00	1	9.00	31.03	< 0.0001	
B²	2.95	1	2.95	10.17	0.0039	
AB	46.90	1	46.90	161.70	< 0.0001	
AC	27.44	1	27.44	94.59	< 0.0001	
BC	8.57	1	8.57	29.53	< 0.0001	
A²C	10.49	1	10.49	36.18	< 0.0001	
AB²	9.30	1	9.30	32.06	< 0.0001	
ABC	2.46	1	2.46	8.47	0.0077	
Residual	6.96	24	0.29			
Falta de ajuste	1.31	3	0.44	1.62	0.2141	
Error puro	5.65	21	0.27			
Corr. Total	1093.48	35				
R_{aj.}² =	0.9907					

Entre las otras variables que tienen un efecto significativo sobre la variable de respuesta, las que más destacan son el porcentaje de oxidación lineal y cuadrática y la interacción Oxidación-Temperatura, cuya influencia sobre la variable de respuesta es positiva en ambos casos (ver TABLA 9). Además, el valor no significativo de la falta de ajuste (valor $P = 0.2141$), así como el valor del

coeficiente de determinación ajustado ($R_{aj.}^2 = 0.9907$), indican que el modelo de regresión cuadrático puede ser empleado para obtener los valores óptimos en la capacidad de adsorción de la FCA.

TABLA 10

MODELO DE REGRESIÓN DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA DEL NÍQUEL

$$q \text{ (mg de Ni}^{2+}\text{/g de FCA)} = -82.5270$$

5.9135	* Oxidación
36.0525	* pH
0.1774	* Temperatura
0.0772	* Oxidación ²
-3.1696	* pH ²
-2.9128	* Oxidación * pH
0.0565	* Oxidación * Temperatura
-0.0917	* pH * Temperatura
-0.0042	* Oxidación ² * Temperatura
0.2993	* Oxidación * pH ²
0.0043	* Oxidación * pH * Temperatura

La adecuación del modelo de regresión para el níquel fue verificada mediante el análisis gráfico de probabilidad normal de residuos (Figura 20) y el gráfico de residuales vs valores ajustados (Figura 21), obteniendo como resultado que los residuos siguen una distribución normal sin presentar puntos atípicos y que la variabilidad de los residuales presentan una tendencia constante al incrementarse la variable de respuesta estimada, respectivamente.

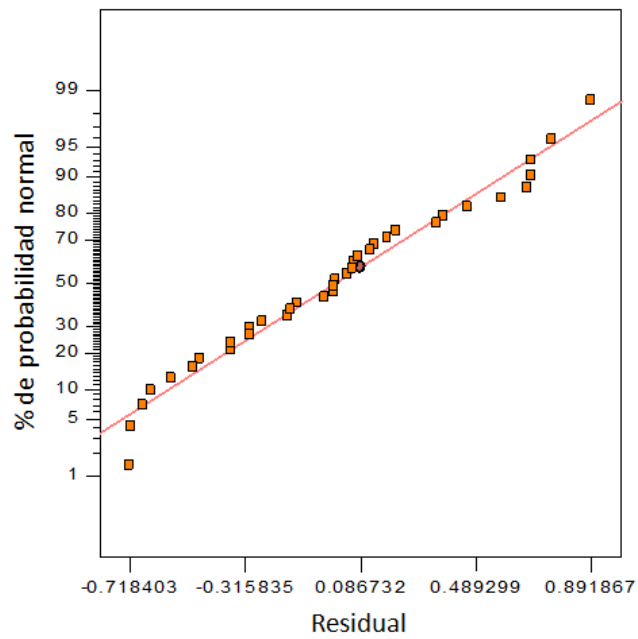


Figura 20 – Gráfico normal de los residuos para el modelo de regresión del níquel.

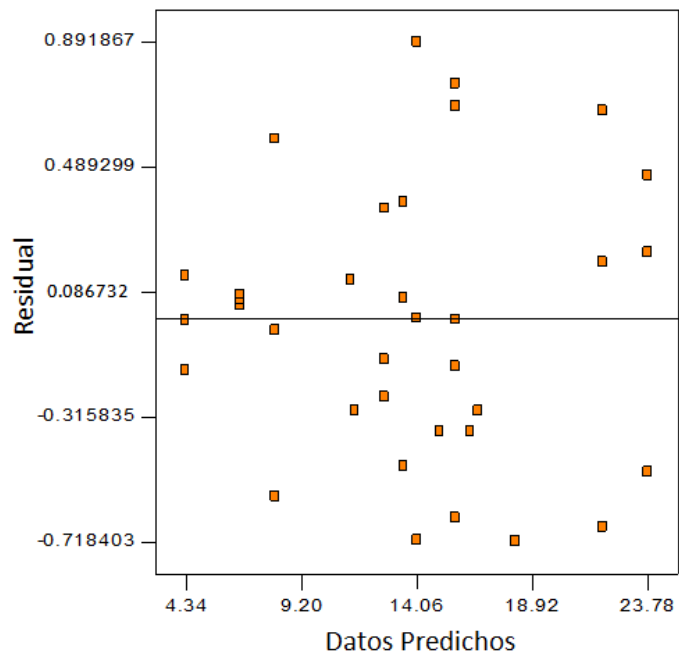


Figura 21 – Gráfico de residuales Vs valores ajustados para el modelo de regresión del níquel.

En la superficie de respuesta generada a partir del modelo de regresión ajustado, utilizando el pH y el porcentaje de oxidación de la FCA a 15 y 35 °C

(Figuras 22 y 23, respectivamente) se observa el efecto de estas variables sobre la capacidad de adsorción del níquel. Las curvaturas en los gráficos representan las interacciones significativas mostradas en el ANOVA (ver TABLA 9).

En las Figuras 22 y 23 se observa que la capacidad de adsorción es máxima a pH de la solución de 6 y la FCA oxidada con una solución de HNO₃ al 15% y ésta sólo disminuye de 23.8 a 21.8 mg Ni²⁺/g al aumentar la temperatura de 15 a 35 °C, respectivamente. A pesar de que el efecto de la temperatura, lineal y cuadrático, no es significativo (Valor P = 0.1053) al utilizar la FCA sin oxidar a pH 6, la variable de respuesta puede reducirse de 14.1 a 6.6 mg/g con el mismo aumento de temperatura. Esto puede deberse a que al oxidar la FCA se introducen una mayor cantidad de sitios ácidos que incrementan la carga negativa superficial de las FCA, al grado de que las fuerzas de atracción entre el Ni²⁺ en la solución y la fibra se vuelve más fuerte y, por consecuencia, la influencia de la temperatura se vuelve menor.

Las condiciones óptimas para adsorber níquel sobre la AW1104 lote 2 fueron pH 6, 15°C y utilizando una FCA oxidada con una solución de HNO₃ al 15%. A estas condiciones óptimas del sistema, la mayor capacidad de adsorción que presentó el níquel fue de 23.8 mg Ni²⁺/g.

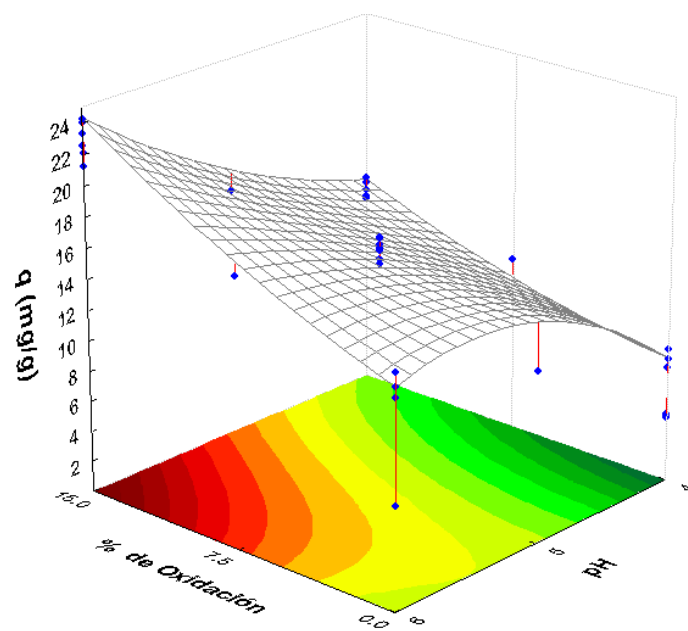


Figura 22 – Efecto del pH y grado de oxidación a T = 15 °C en la capacidad de adsorción del Ni²⁺ sobre la FCA AW1104, lote 2.

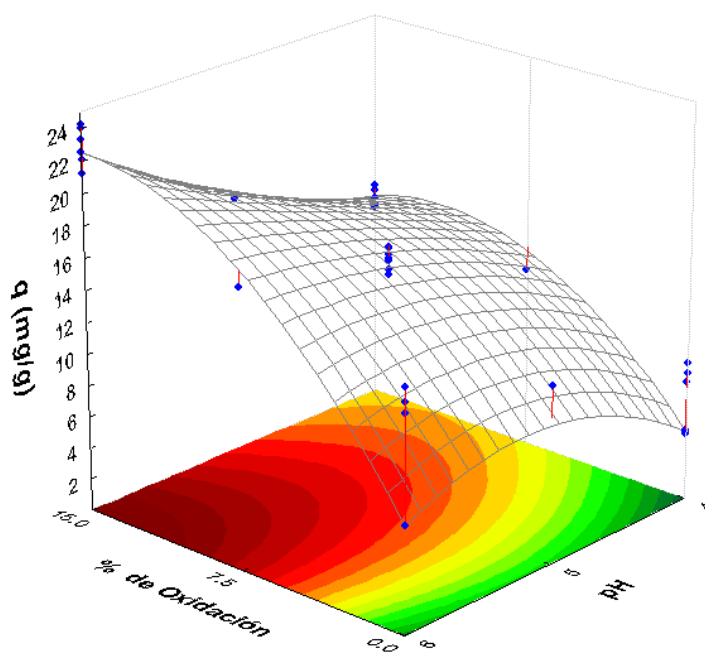


Figura 23 – Efecto del pH y grado de oxidación a T = 35 °C en la capacidad de adsorción del Ni²⁺ sobre la FCA AW1104, lote 2.

4.6.2. Zinc

La TABLA 11 muestra el ANOVA para la adsorción de zinc sobre la AW1104, lote 2. Aquí, las variables que tienen un mayor efecto en la variable de respuesta son el pH la solución, seguido de el grado de modificación de la fibra (factores B y A, ver TABLA 4), ya que éstos poseen grandes valores del estadístico de prueba ($F_0 > 705$) en comparación con las demás variables ($F_0 < 21$).

En la TABLA 12 se puede observar que los factores A y B tienen efectos positivos sobre la variable de respuesta, lo que significa que al aumentar la oxidación de la FCA y el pH de la solución, la capacidad de adsorción también se incrementará. Los valores que indican que este modelo puede ser empleado en la determinación de las mejores condiciones a las cuales se lleva a cabo la adsorción de zinc sobre la FCA AW1104 lote 2 son el valor no significativo de la falta de ajuste (Valor P = 0.2106) y un buen coeficiente de determinación ajustado ($R^2 = 0.9829$).

TABLA 11

ANOVA PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES DEL ZINC

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado medio	F_0	Valor P	
Modelo	1045.34	7	149.33	288.26	< 0.0001	Significativo
A	365.46	1	365.46	705.46	< 0.0001	
B	648.62	1	648.62	1252.05	< 0.0001	
C	2.36	1	2.36	4.56	0.0416	
C²	6.82	1	6.82	13.16	0.0011	
AB	7.26	1	7.26	14.01	0.0008	
AC	3.86	1	3.86	7.45	0.0108	
BC	10.96	1	10.96	21.15	< 0.0001	
Residual	14.51	28	0.52			No significativo
Falta de ajuste	4.90	7	0.70	1.53	0.2106	
Error puro	9.60	21	0.46			
Corr. Total	1059.84	35				
R_{aj.}² =	0.9829					

TABLA 12
MODELO DE REGRESIÓN DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA DEL ZINC

q (mg de Zn^{2+} /g de FCA) =	-10.027	
	0.266	* Oxidación
	2.755	* pH
	0.218	* Temperatura
	-0.0097	* Temperatura ²
	0.0733	* Oxidación * pH
	-0.0054	* Oxidación * Temperatura
	0.0676	* pH * Temperatura

Mediante el análisis de los gráficos de probabilidad normal de residuos (Figura 24) y la gráfica de residuales contra los valores ajustados (Figura 25) fue verificada la adecuación del modelo de regresión del zinc, obteniendo que los residuos siguen una distribución normal sin presentar puntos atípicos y que la variabilidad de los residuales presentan una tendencia constante al incrementarse la variable de respuesta estimada.

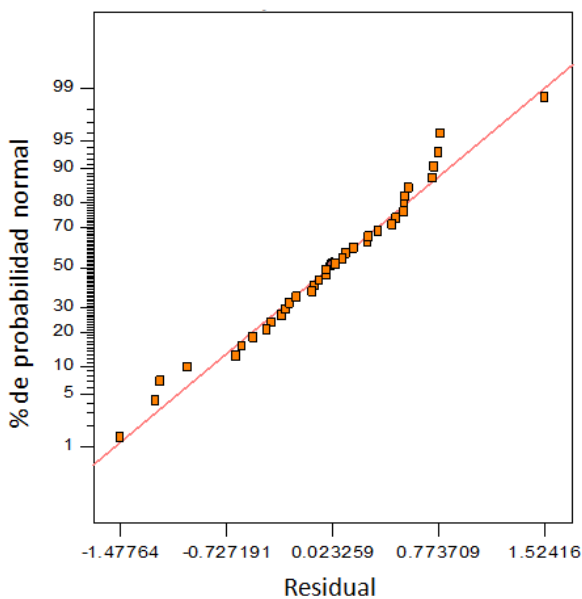


Figura 24 – Gráfico normal de los residuos para el modelo de regresión del zinc.

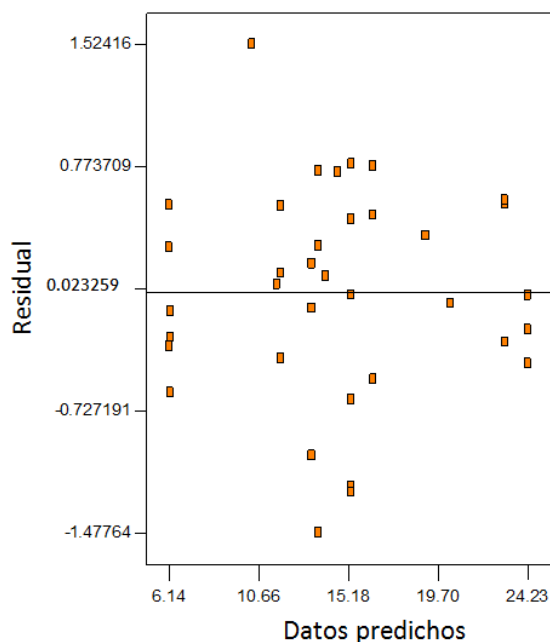


Figura 25 – Gráfico de residuales Vs valores ajustados para el modelo de regresión del zinc.

El modelo de regresión ajustado genera una superficie de respuesta que puede ser interpretada más fácilmente si se usa las variables que más afectan la capacidad de adsorción del zinc (el porcentaje de oxidación de la FCA y el pH de la solución) como los ejes x y y a 15 y 35 °C (Figuras 26 y 27, respectivamente).

En las Figuras 26 y 27 se observa que las condiciones óptimas para adsorber zinc sobre la AW1104 lote 2 son a pH 6, 15% de oxidación de la FCA y una temperatura ambiente de 25 °C dado que el efecto de la temperatura es despreciable. A estas condiciones óptimas del sistema, la mayor capacidad de adsorción que presentó el níquel fue de 23.5 mg Zn^{2+} /g.

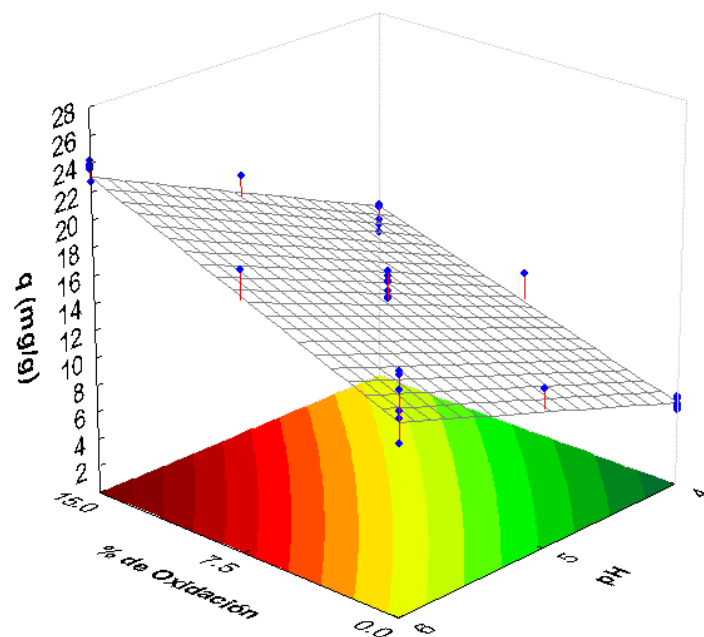


Figura 26 – Efecto del pH y grado de oxidación a T = 15 °C en la capacidad de adsorción del Zn^{2+} sobre la FCA AW1104, lote 2.

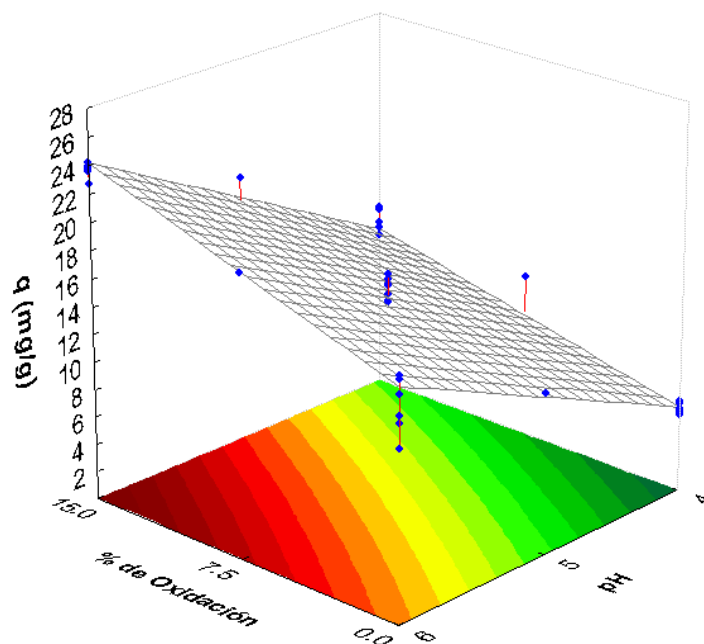


Figura 27 – Efecto del pH y grado de oxidación a T = 15 °C en la capacidad de adsorción del Zn^{2+} sobre la FCA AW1104, lote 2.

En resumen, para ambos metales las condiciones óptimas de adsorción son a pH 6 y 15% de oxidación de la FCA. En el caso de la temperatura se manejará

una temperatura ambiente de 25°C, ya que a 15 % de oxidación de la FCA el efecto de la temperatura para adsorber ambos metales es despreciable. Esta información será de gran utilidad en los experimentos de adsorción competitiva que se muestran en la siguiente sección.

4.7. Adsorción competitiva

Las condiciones experimentales donde se presenta la mayor capacidad de adsorción de la FCA AW1104 lote 2, hacia el Ni(II) y Zn(II) fueron un grado de oxidación de la fibra de 15%, un pH y temperatura de solución de 6 y 25 °C, respectivamente. A estas condiciones fueron realizados los experimentos de adsorción competitiva.

4.7.1. Isotermas individuales de adsorción

Las isotermas individuales de adsorción de Pb(II) y Ni(II) a pH 4, así como de Ni(II) y Zn(II) a pH 6 se ajustaron adecuadamente por la isoterma de Redlich-Peterson (RP) que se expresa matemáticamente en la ecuación 14. Los valores ajustados del modelo de RP, los porcentajes de desviación promedio y las capacidades de adsorción al equilibrio a la concentración de equilibrio de 4 meq/L se encuentran en la TABLA 13. Los datos experimentales de adsorción a pH 4 y 6 se graficaron en la Figura 28 para el caso del Pb(II) y Ni(II) y en la Figura 29 para el Ni(II) y Zn(II) junto con las isotermas del modelo RP.

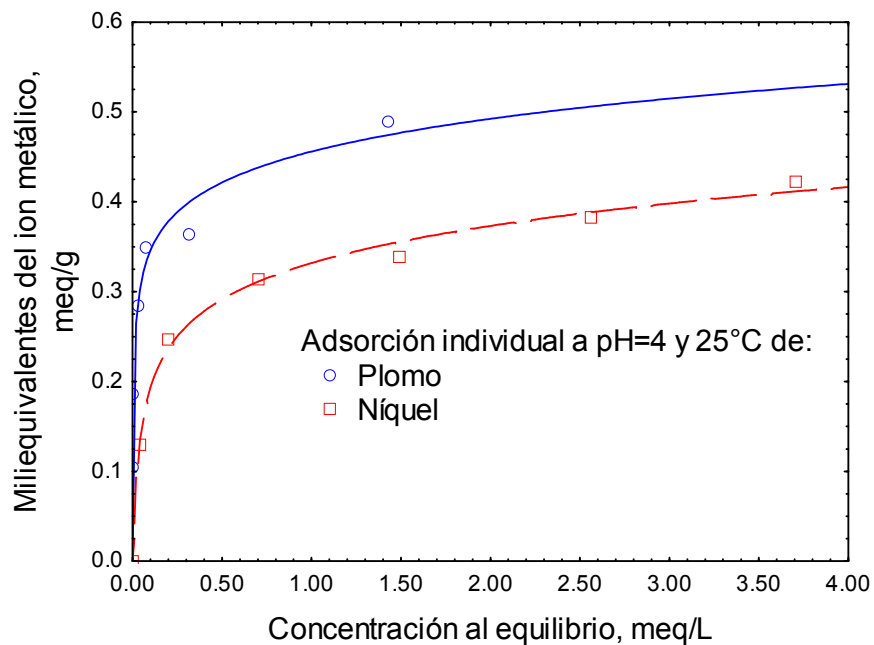


Figura 28 – Isotermas individuales de adsorción de Pb(II) y Ni(II) sobre la FCA AW1104 – 15%, lote 2.

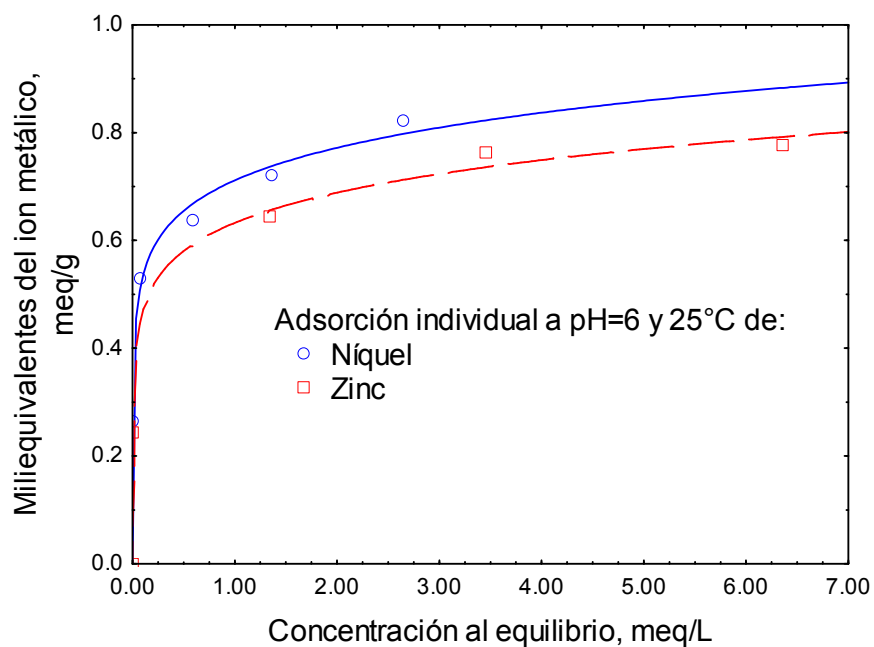


Figura 29 – Isotermas individuales de adsorción de Ni(II) y Zn(II) sobre la FCA AW1104 – 15%, lote 2.

TABLA 13

VALORES DE LAS CONSTANTES DE LA ISOTERMA DE REDLICH-PETERSON A 25°C.

		<i>Parámetros</i>				
	Ion	Krp	a-rp	β	% desv.	q_e (meq/g) a 4 meq/L
pH=4	Pb(II)	112.39	245.53	0.8917	11.77	0.53
	Ni(II)	8.83	25.60	0.8554	2.98	0.42
pH=6	Ni(II)	205.26	287.47	0.8847	3.14	0.84
	Zn(II)	181.47	285.82	0.8800	1.79	0.75

De acuerdo a la Figura 28 y comparando los valores de capacidad de adsorción al equilibrio (TABLA 13), se obtiene que la masa de ion plomo eliminado por unidad de masa de adsorbente es 1.26 veces más grande que para el ion níquel. Resultados similares fueron obtenidos por Deng y cols. [59], donde la capacidad para eliminar Pb(II) a pH=4.5, con FCAs-PAN modificadas con dietilentriamina, fue 2.2 veces mayor que la capacidad para eliminar Cu(II). Esto significa que la FCA AW1104-15% (2) es más selectiva (individualmente) por el Pb(II) que por el Ni(II). En la TABLA 14 se muestran diversas propiedades físicas para el Pb(II), Ni(II) y Zn(II) y se observa que las electronegatividades del Pb(II) y Ni(II) son básicamente iguales, motivo por el cual este factor no fue considerado importante para explicar la diferencia en las capacidades de adsorción de ambos cationes, sin embargo, se puede explicar desde el punto de vista de los radios iónicos. Debido al carácter dipolar de las moléculas de agua, éstas recubren a los cationes en solución acuosa. Los cationes con la misma carga pero diferente radio iónico, tienen distinta densidad de carga y atraen las moléculas de agua con diferente fuerza. Si el radio iónico de los cationes es grande, éstos tendrán una

densidad de carga menor, lo que causa que su hidratación sea débil. Para que se presente una interacción más fuerte entre los cationes y la superficie adsorbente, el catión necesita deshidratarse parcialmente cerca de la superficie [61]. Los cationes con la energía de hidratación más pequeña son preferidos para adsorberse [62], esto es porque los iones se deshidratan más fácilmente y en consecuencia, tienden a adsorberse en la superficie [63]. El Pb(II) tiene un radio iónico que casi duplica al Ni(II), lo que significa que la capa de hidratación del Pb(II) es débil en comparación con la del Ni(II) y puede ser desplazada con mayor facilidad y por lo tanto, interactúa más fuertemente con la superficie adsorbente de la FCA. Lo anterior es una explicación probable de la razón por la cual el Pb(II) se adsorbe más que el Ni(II) sobre las fibras.

TABLA 14

PROPIEDADES FÍSICAS DEL Pb(II), Ni(II) y Zn(II)

	Ion		
	Pb(II)	Ni(II)	Zn(II)
Electronegatividad	1.87	1.91	1.65
Radio iónico, Å	1.20	0.78	0.74
Radio iónico hidratado [60], Å	4.01	4.04	4.30

En la Figura 29 y en la TABLA 13, se observa que la capacidad de adsorción del Ni(II) a una concentración al equilibrio de 4 meq/L es 1.12 veces mayor que la del Zn(II). Esta diferencia es muy pequeña, lo cual indica que individualmente, los cationes se adsorben sobre los mismos sitios activos de las FCA. Este comportamiento puede explicarse dado que sus radios iónicos (ver TABLA 14) son muy similares y por lo tanto, la capa de hidratación que se forma cuando están los cationes en solución acuosa tienen la misma fuerza, lo que les permite interactuar de igual forma con la superficie de las FCA. Como se puede

observar en la TABLA 14, el radio iónico hidratado del Zn(II) es 6% más grande que el Ni(II), esto significa que el centro catiónico de carga está más lejos de la superficie del adsorbente y por lo tanto, la interacción electrostática catión-adsorbente es más débil [63,64]. Lo anterior explicaría la diferencia observada en las capacidades de adsorción entre el Ni(II) y Zn(II), ya que este último tendría que acercarse más a la superficie adsorbente que el Ni(II) para adsorberse. Cabe resaltar que la menor electronegatividad del Zn(II) (ver TABLA 14) le permitirá, una vez desplazada la capa de solvatación, tener interacciones catión-adsorbente más fuertes que el Ni(II), lo cual puede ser un factor que favorezca la adsorción competitiva para que el Zn(II) se adsorba en una mayor proporción que el Ni(II).

4.7.2. Isotermas de adsorción competitivas

Uno de los factores que afectan la adsorción de la FCA hacia un ion metálico en solución es la presencia de otros iones ya que estos pueden competir por los mismos sitios activos. La isoterma de adsorción cuando se tienen dos o más iones en solución y que se están adsorbiendo simultáneamente sobre la FCA, es mucho más compleja que cuando se adsorbe un solo ion.

En este caso, se tiene adsorción competitiva para los sistemas Pb^{2+} - Ni^{2+} y Ni^{2+} - Zn^{2+} , donde los experimentos fueron llevados a cabo según lo descrito en la sección 3.3.8. Los datos experimentales se encuentran en el Apéndice I, lo cuales se interpretaron por los modelos de adsorción competitiva descritos en las secciones 2.3.4 a 2.3.9, ajustando los parámetros de los modelos y calculando el % D, según lo marcado en la sección 2.4. El modelo con menor % D fue considerado como el que mejor ajustó los datos experimentales. Los resultados de los ajustes pueden verse en la TABLA 15.

En el sistema Pb^{2+} - Ni^{2+} , el modelo que mejor ajustó los datos experimentales del plomo y níquel fue el modelo de Freundlich Ampliado (FRA), con un % D global de 10.62%. De forma similar, en el sistema Ni^{2+} - Zn^{2+} el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el modelo de FRA con un % D global de 8.25%. Con lo anterior se selecciona al modelo FRA como el que mejor representa a los datos experimentales de los tres metales en ambos sistemas competitivos.

La isoterma de adsorción bicomponente que mejor ajustó los datos experimentales se puede representar de dos formas. La isoterma de adsorción competitiva para dos iones se representa por una isoterma de tres dimensiones, donde es graficado la masa adsorbida de cualquiera de los iones contra la concentración de los dos iones y de esta forma se obtiene una superficie de adsorción. Otra forma de representarlos es graficando la isoterma de adsorción de uno de los iones y manteniendo constante la concentración en el equilibrio del otro ion. De esta forma se logra obtener las isotermas de adsorción de uno de los iones a diferentes isoconcentraciones del otro ion.

Las superficies de adsorción competitiva obtenidas del modelo ajustado de FRA, así como las gráficas de isoconcentraciones de los sistemas Pb^{2+} - Ni^{2+} y Ni^{2+} - Zn^{2+} son mostrados en las gráficas de las Figuras 30, 31 y 32, 33, respectivamente.

TABLA 15

AJUSTES DE LOS PARÁMETROS DE LOS MODELOS COMPETITIVOS

MODELO	Parámetro	Sistema Pb ²⁺ -Ni ²⁺		Sistema Ni ²⁺ -Zn ²⁺	
		Pb ²⁺	Ni ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
LA	q _m	0.424	0.394	0.716	0.693
	K _L	94.31	9.00	77.53	58.05
	% D	14.73	8.26	12.34	5.96
FR	K _F	0.476	0.319	0.704	0.572
	n	4.92	4.58	5.76	5.99
	% D	16.92	7.02	6.46	3.88
RP	K _R	61.87	8.83	139.2	80.22
	a _R	134.9	25.6	194.3	128.0
	β	0.9071	0.8553	0.8915	0.9024
	% D	11.77	2.98	3.14	1.79
LAC	% D	24.46	20.60	21.83	10.58
LACM	η _{L1}	0.840	7.150	1.414	0.602
	η _{L2}	1.471	2.642	1.088	0.731
	% D	19.40	16.32	19.14	10.55
FRA	x	0.458	0.520	0.114	0.899
	y	0.221	2.031	1.025	1.045
	z	0.347	0.324	0.298	1.113
	% D	13.99	7.25	10.72	6.47
SRS	a ₁₂	1.125	0.001	1.317	0.946
	a ₂₁	0.053	1.538	0.911	1.939
	% D	20.59	44.95	22.00	7.49
RPC	% D	30.42	15.91	19.23	8.83
RPCM	η _{R1}	1.024	3.70	2.482	0.509
	η _{R2}	2.958	2.077	2.457	0.533
	% D	18.87	13.88	19.97	5.98

4.7.2.1. Sistema competitivo Pb^{2+} - Ni^{2+}

En la Figura 30 inciso a) se muestra la superficie de respuesta de la capacidad de adsorción del plomo en el sistema Pb^{2+} - Ni^{2+} , notándose que esta capacidad se modifica al agregar níquel al sistema de adsorción. En el inciso b) se ilustra claramente que cuando en el sistema el ion níquel está ausente ($Ni = 0$ meq/L), la capacidad de adsorción individual del plomo llega a ser de hasta 0.48 meq/g a una concentración al equilibrio de $Pb(II)$ de 1.00 meq/L. Sin embargo, se observó que la isoterma de adsorción del $Pb(II)$ decae levemente a diversas isoconcentraciones de $Ni(II)$ en el equilibrio. Esta disminución representa un decremento de 20.8% en la capacidad de adsorción del ion plomo como consecuencia de la presencia de 1.27 meq/L de ion $Ni(II)$. Si la concentración de ion níquel al equilibrio llega a ser 6.87 meq/L, el decremento total observado será de aproximadamente 31.3%.

En la Figura 31 inciso a), se observa que la isoterma de adsorción del $Ni(II)$ disminuye considerablemente al aumentar la concentración de $Pb(II)$. Esto indica que ambos iones compiten por los mismos sitios activos disponibles en la FCA. Por lo tanto, la capacidad de adsorción de los metales en competencia se afecta mutuamente. Sin embargo, existen sitios que solo son afines al $Ni(II)$ y otros lo son al $Pb(II)$. En este caso la cantidad de $Ni(II)$ adsorbido decreció un 45.2% a la isoconcentración de 1.1 meq/L del $Pb(II)$. Lo anterior se debe a que el ion plomo tiene un mayor radio iónico el $Ni(II)$ y como consecuencia una baja energía de hidratación que permite que éste libere con mayor facilidad su capa de solvatación y además, debido a la sobreposición de los potenciales electrostáticos generados por la superficie de la pared de los poros [26,36,65], se adsorba más selectivamente en la superficie de la FCA que el $Ni(II)$.

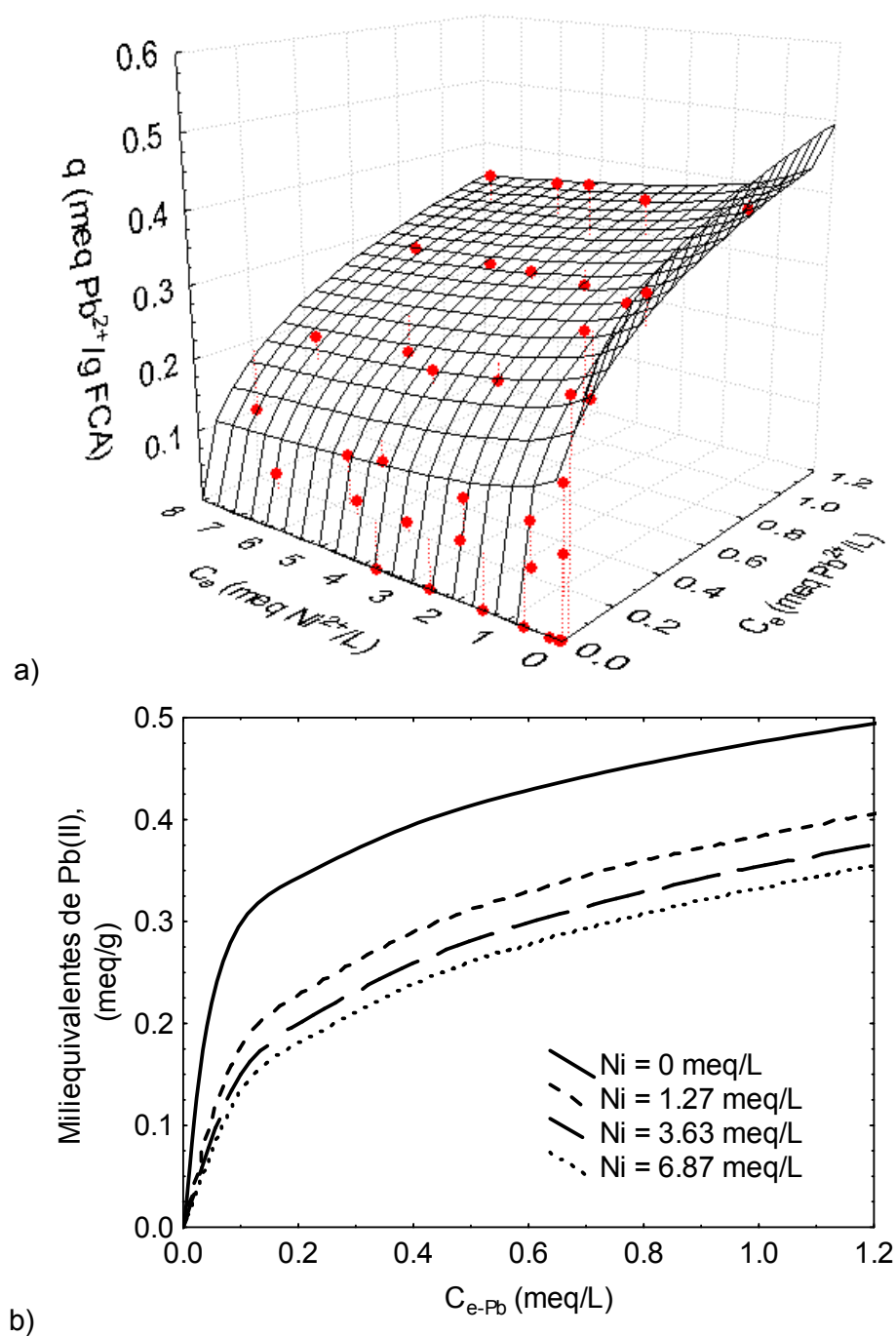


Figura 30 – (a) Superficie de adsorción de Pb(II) sobre FCA en presencia de Ni(II). (b) Isotherma de adsorción de Pb(II) a diferentes isoconcentraciones de Ni(II), pH = 4 y T = 25°C.

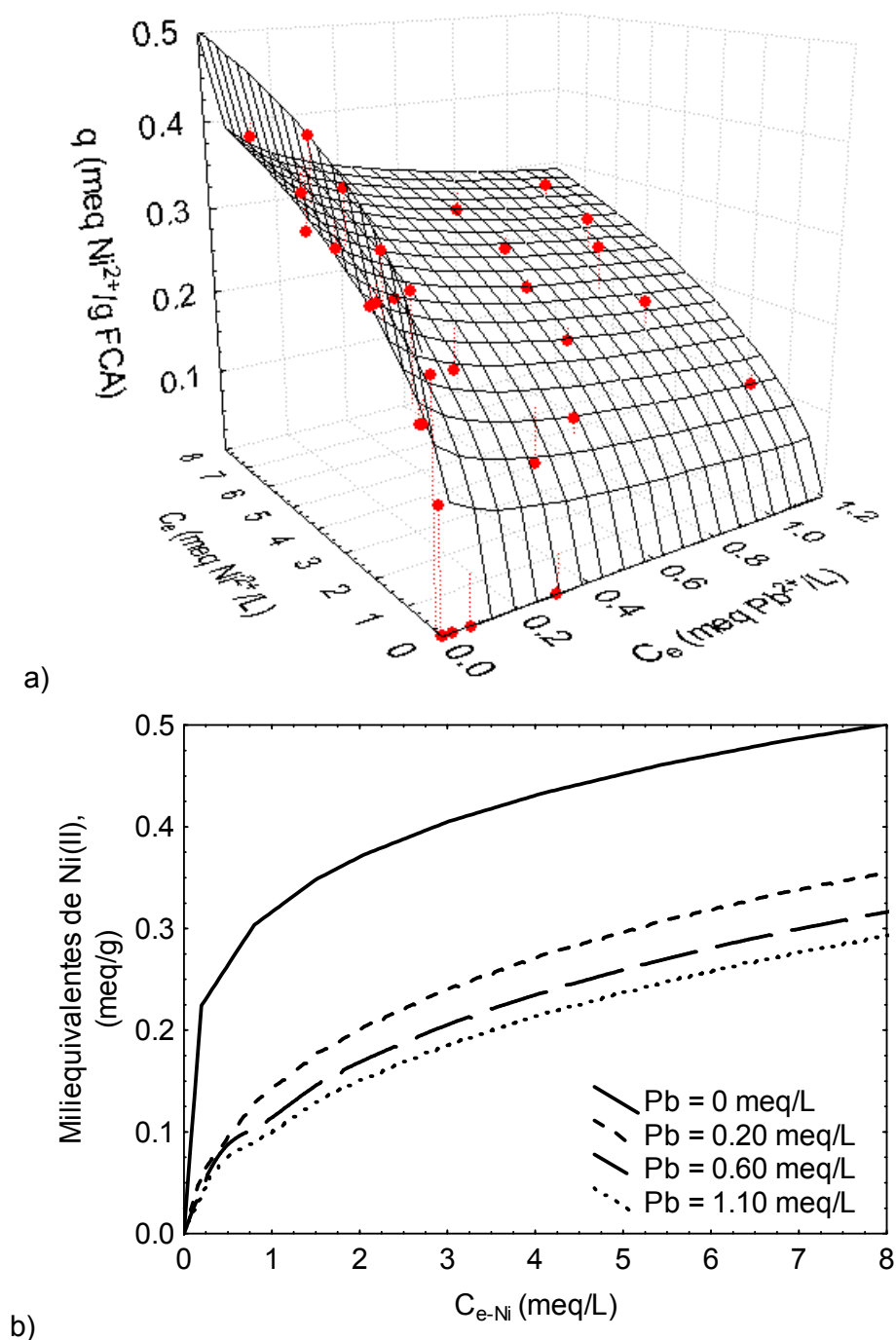


Figura 31 – (a) Superficie de adsorción de Ni(II) sobre FCA en presencia de Pb(II). (b) Isotherma de adsorción de Ni(II) a diferentes isoconcentraciones de Pb(II), pH = 4 y T = 25°C.

4.7.2.2. Sistema competitivo Ni²⁺-Zn²⁺

En el sistema competitivo Ni²⁺-Zn²⁺ ocurre un efecto similar al sistema Pb²⁺-Ni²⁺, donde el ion níquel se ve más afectado por la presencia del ion zinc en la solución. En la Figura 32 inciso a) se puede ver este comportamiento, en el cual ocurre un decremento importante en la capacidad de adsorción de la FCA por el Ni(II) aún con mínimas cantidades de Zn(II). Por otro lado, en la gráfica 32 b) se muestra la gráfica de Ni(II) a diferentes isoconcentraciones de Zn(II), donde se observa claramente el decremento drástico de hasta 44.5% en la capacidad de adsorción de la FCA por el Ni(II) cuando se tiene una isoconcentración de 0.86 meq/L de Zn(II) y a una concentración de equilibrio de Ni(II) de 6 meq/L, sin embargo, al aumentar la cantidad de Zn(II) en solución de 0.86 a 3.0 ó 6.76 meq/L, la cantidad de Ni(II) que se adsorbe decrece levemente, es decir de 44.5% disminuye hasta 59.6% a la misma concentración al equilibrio, indicando que solo se redujo un 15% más.

La presencia del ion níquel en la solución también afecta la capacidad de adsorción de la FCA por el ion zinc, como se puede observar en la Figura 33 inciso a). En esta Figura se nota que la capacidad de adsorción de la FCA por Zn(II) en competencia con Ni(II) decrece radicalmente, esto indica que entre más Ni(II) se encuentre en el sistema de adsorción, menos Zn(II) se adsorberá en la FCA. En la Figura 33 inciso b) se observa que al aumentar las isoconcentraciones de Ni(II) en la solución en el siguiente orden: 2.19, 4.27 y 8.06 meq/L, los porcentajes de decremento en la capacidad de adsorción de la FCA hacia el ion zinc también aumentan en los siguientes porcentajes: 21.1, 36.0 y 53.3%, respectivamente, a una concentración al equilibrio de 12 meq/L de este ion metálico.

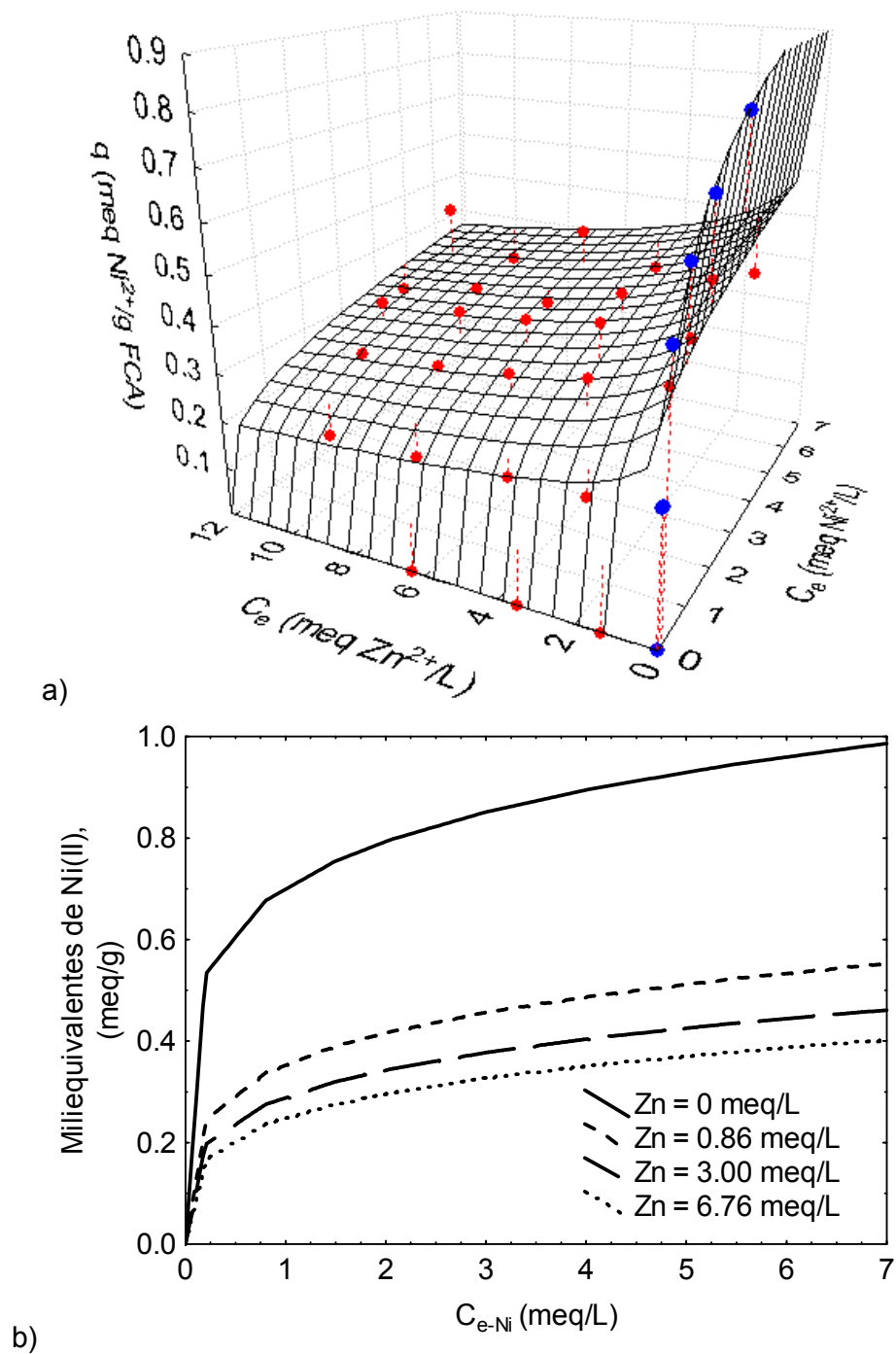


Figura 32 – (a) Superficie de adsorción de Ni(II) sobre FCA en presencia de Zn(II). (b) Isotherma de adsorción de Ni(II) a diferentes isoconcentraciones de Zn(II), pH = 6 y T = 25°C.

Una posible explicación cualitativa de que la presencia en cantidades reducidas de Zn(II) afecte más drásticamente a la capacidad de adsorción de la FCA por Ni(II) es desde el punto de vista de la Teoría Acido-Base Duro-Blando (Teoría ABDB) propuesta por Ralph G. Pearson [66]. En esta teoría, las especies químicas pueden clasificarse como ácidos ó bases de Lewis (aceptores o donadores de pares de electrones), duros o blandos, según sea el caso. Estas dos categorías tienen las siguientes características [67]:

- Base blanda: el átomo donador es altamente polarizable y de baja electronegatividad.
- Base dura: el átomo donador es poco polarizable y altamente electronegativo.
- Ácido blando: el átomo aceptor es de baja carga positiva, gran tamaño y tiene varios electrones externos fácilmente excitables.
- Ácido duro: el átomo aceptor es de alta carga positiva, pequeño tamaño y no tiene electrones externos fácilmente excitables.

El principio de la Teoría ABDB es que los ácidos duros prefieren formar enlaces con bases duras (principalmente de carácter iónico) y los ácidos blandos con bases blandas (principalmente de carácter covalente) [67].

Es muy probable que la FCA AW1104 (2) oxidada con soluciones de HNO₃ al 15% v/v tenga una alta concentración de sitios funcionales oxigenados como resultado de la oxidación química, y en menor medida grupos nitrogenados, dado que esta fibra fue elaborada a partir del precursor PAN [53]. Dada la clasificación anterior de los ácidos y bases, es razonable suponer que los grupos funcionales predominantes en la FCA sean bases duras cuyos átomos donadores son altamente electronegativos (oxigenados) y poco polarizables. Por otra parte, el

Ni(II) y el Zn(II) son ácidos de Lewis que no se clasifican como duros o blandos, sino como casos frontera, en los cuales el parámetro de dureza (parámetro cuyo valor cero indica blandura máxima) posee un valor intermedio [67]. A pesar de lo anterior, existe una diferencia considerable en el parámetro de dureza de ambos cationes, siendo 8.5 y 10.8 eV en el caso del Ni(II) y Zn(II), respectivamente [67]. Lo anterior indica que el ion zinc es un ácido más duro que el ion níquel y que por lo tanto, va a tender a formar más enlaces coordinados con las bases duras (grupos oxigenados como grupos carboxilo, lactónicos, etc.) presentes en la superficie de la FCA AW1104 (2) - 15%. Al poder formar una mayor cantidad de enlaces con las bases duras, el Zn(II) tiende a ocupar los sitios activos más rápido que el Ni(II) lo cual causa el decremento considerable en la capacidad de la fibra para adsorber Ni(II) a muy bajas isoconcentraciones de Zn(II). Dado que el Ni(II) y el Zn(II) compiten por los mismos sitios activos (principalmente sitios carboxílicos), el aumento en la concentración del ion níquel en la solución acuosa disminuye la capacidad de la fibra para adsorber Zn(II) casi de manera proporcional, como se puede ver en la Figura 33 a) y b).

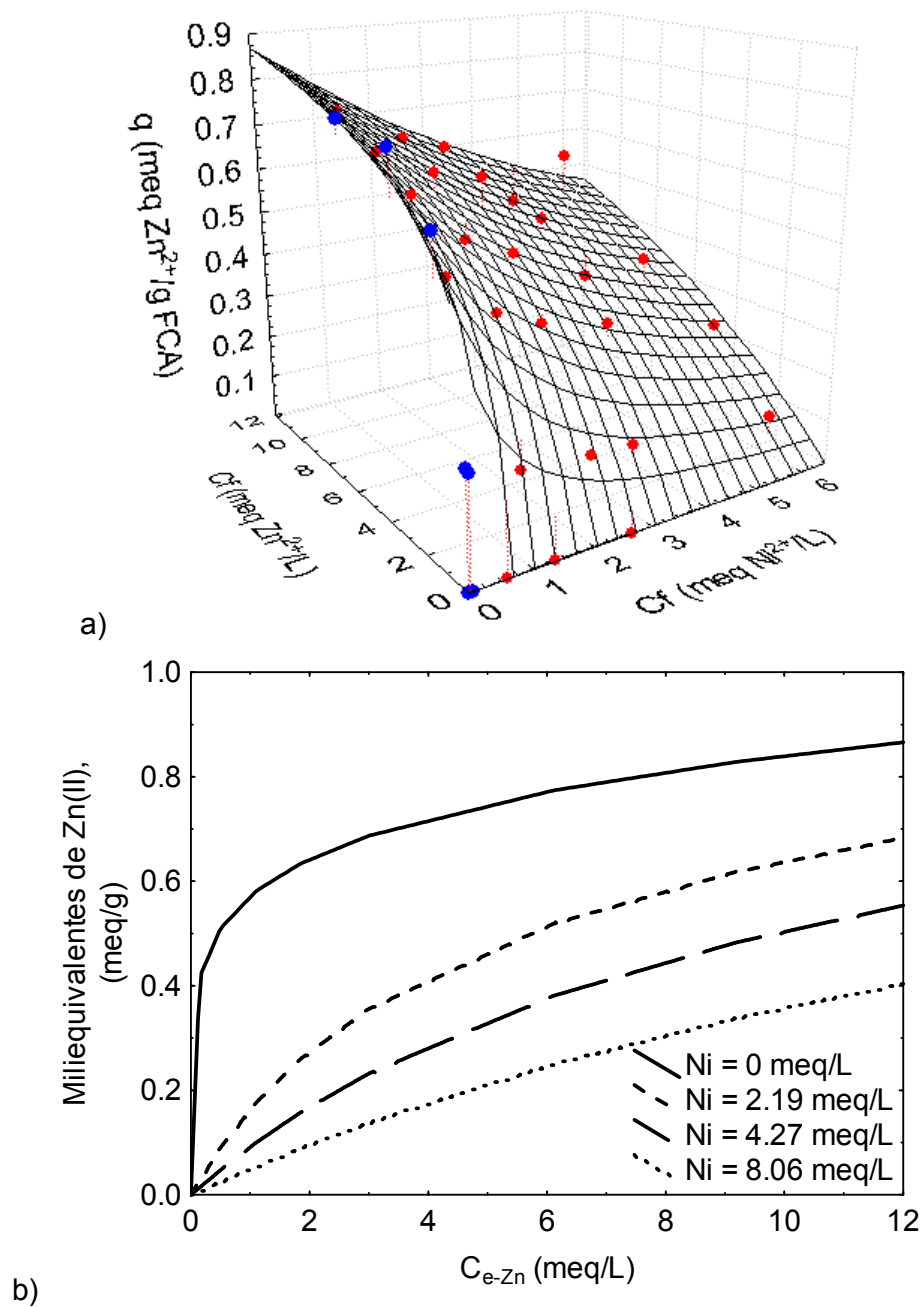


Figura 33 – (a) Superficie de adsorción de Zn(II) sobre FCA en presencia de Ni(II). (b) Isotherma de adsorción de Zn(II) a diferentes isoconcentraciones de Ni(II), pH = 6 y T = 25°C.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

- Las FCA sin oxidar que presentaron una mayor capacidad de adsorción fueron la AW1104 (2) y la ACN 211-15.
- La capacidad de adsorción de las FCA, para la eliminación de Ni(II) y Zn(II), se incrementó al ser oxidadas con HNO₃.
- Mediante la oxidación química de las FCA con HNO₃, se incrementó la cantidad de sitios ácidos totales y se disminuyó el PCC.
- La FCA AW1104 (lote 2, oxidada con soluciones al 15% v/v de HNO₃), fue la que presentó la mayor capacidad de adsorción del ion níquel y ion zinc.
- Los factores que más afectan la capacidad de adsorción de Ni(II) y Zn(II) en solución acuosa son la oxidación de las FCA y el pH de la solución.
- La desorción de los iones níquel y zinc de la partícula hacia la solución se incrementó con la disminución del pH (aumento en la concentración de iones H⁺), debido al efecto de la concentración y de la mayor densidad de carga de los iones H⁺.
- En el sistema competitivo Pb²⁺-Ni²⁺, la capacidad de adsorción del plomo es afectado ligeramente por la presencia de Ni²⁺, sin embargo, la influencia del Pb²⁺ sobre la capacidad de adsorción de las fibras por el Ni²⁺ es mucho mayor.
- En el sistema competitivo Ni²⁺-Zn²⁺, ambos cationes afectan sus capacidades de adsorción mutuamente y de forma similar.

CAPÍTULO 6: RECOMENDACIONES

- Caracterizar mediante espectroscopía IR las fibras AW1104 (2) para apoyar los resultados obtenidos en las titulaciones potenciométricas realizadas mediante la técnica de Boehm.
- Estudiar las razones del comportamiento de las isothermas de adsorción de Ni(II) sobre las diversas FCA cuando este catión se encuentra a concentraciones iniciales superiores a las 300 ppm.
- Evaluar el impacto que tiene el precursor de las FCA sobre la capacidad de adsorción de las mismas y apoyar los resultados con la determinación de otros tipos de grupos funcionales que no pueden ser determinados por la técnica de Boehm.
- Estudiar cinéticas de adsorción para determinar la velocidad global de adsorción y visualizar si existe una diferencia significativa entre los tiempos de equilibrio de adsorción de las FCA oxidadas y no oxidadas. Por otra parte, explicar las causas químicas y físicas que causan tal comportamiento.
- Elucidar el mecanismo de adsorción que se está llevando a cabo entre los cationes Ni(II) y Zn(II) y la AW1104 (2) oxidada y sin oxidar.
- Realizar ciclos de adsorción-desorción en columnas de lecho empacado para evaluar la factibilidad económica de la utilización de las FCA tipo AW1104 (2) oxidadas y sin oxidar en procesos de eliminación de metales pesados en soluciones acuosas simples y multicomponente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Johns, M.M., Marshall, W.E. y Toles, C.A. **Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics**, J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 71, 131-140, 1998.
2. World Health Organization, **Guidelines for drinking-water quality**, 3ra. Ed., Vol. 1, 145-146, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2006.
3. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, **Metales: Propiedades químicas y toxicidad**, 3ra. Edición, Capítulo 63, 2001.
4. Kadirvelu, C., Faur-Brasquet, C., Le Cloirec, P., **Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths**, Langmuir, Vol. 16, 8404–8409, 2000.
5. Valente, N., Carrot, P., Ribeiro, M., Silvestre, S., Durán-Valle, C., **Adsorption of Aqueous Mercury (II) Species by Commercial Activated Carbon Fibres with and without Surface Modification**, Adsorption Science and Technology, Vol. 25, 199-215, 2007.
6. Reed, B.E. y Nonavinakere, S. K., **Metal adsorption by activated carbon: Effect of complexing ligands, competing adsorbates, ionic strength, and background electrolytes**, Sep. Sci. Tech., Vol. 27, 1985-2000, 1992.
7. Brooks, C. S., **Metal Recovery from Industrial Waste**, Ed. Lewis Publishers, Michigan, USA, 1991.
8. Weber, M.A., Barbaruck, K.A., Westfall, D.G., **Ammonium adsorption by a zeolite in a static and dynamic system**, J. Environ. Qual., Vol. 12, 549-552, 1983.
9. Babić, B. M., Milonjić, S. K., Polovina, M. J., Kaludierović, B. V., **Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth**, Carbon, Vol. 37, 477-481, 2002.
10. Rangel-Mendez J. R., Streat, M., **Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH**, Water Research, Vol. 36, 1244-1252, 2002.
11. Suzuki, M., **Activated Carbon Fiber: Fundamentals and Applications**, Carbon, Vol. 32, 577-586, 1994.

12. Barnet, F. R. y Knorr, M. K.. **International conference Carbon Fibers: Place Mod. Technology**, London, 1974.
13. Cheremisinoff, P. N. , Cheremisinoff, N. P., **Carbon adsorption for pollution control**, Editorial Prentice Hall, 1993.
14. Reed, B. E.; Matsumoto, M. R., **Modeling cadmium adsorption by activated carbon using Langmuir and Freundlich expressions**, Sep. Sci. Technol., Vol. 28, 2179-2195, 1993.
15. Bhattacharya, A. K.; Venkobachar, C., **Removal of cadmium by low-cost adsorbent**, J. Environ. Eng., Vol. 110, 110-122, 1984.
16. Huang, C. P.; Wirth, P. K., **Activated carbon for treatment of cadmium wastewater**, J. Environ. Eng. Div., Vol. 108, 1280-1299, 1982.
17. Álvarez-Merino, M. A., López-Ramón, V., Moreno-Castilla, C., **A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ion son carbón materials from aqueous solutions**, J. of Colloid and Interface Science, Vol. 288, 335-341, 2005.
18. Paul Chen, J. and Lin, M., **Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies**, Wat. Res., Vol. 35, 2385-2394, 2001.
19. Strelko, V., Malik, D.J., **Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon**, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 250, 213-220, 2002.
20. Leyva-Ramos R., Díaz, P. E., Guerrero C., R. M., Barrón, J. M., Piña, A. A., **Adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado**, Rev. Soc. Quím. Méx., Vol. 48, 196-102, 2004.
21. Kadirvelu C., Faur-Brasquet, C., Le Cloirec, P., **Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths**, Langmuir, Vol. 16, 8404–8409, 2000.
22. Park, S. J., Kim, Y. M., **Adsorption behaviors of heavy metal ions onto electrochemically oxidized activated carbon fibers**, Materials Science and Engineering, Vol. 391, 121-123, 2005.
23. Shim J. W., Park, S. J., Ryu, S. K., **Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers**, Carbon, Vol. 39, 1635-1642, 2001.
24. Shukla, S.R., Pai, R. S., **Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres**, Bioresource Technology, Vol. 96, 1430-1438, 2005.
25. Afkhami A., Madrakian, T., Amini, A., Karimi, Z., **Effect of the impregnation of carbon cloth with ethylenediaminetetraacetic acid on its adsorption**

- capacity for the adsorption of several metal ions**, Journal of Hazardous Materials, Vol. 150, 408-412, 2008.
26. Osmond, N. M., **Activated carbon fibre adsorbent materials**, Adsorption Science and Technology, Vol. 18, 529-539, 2000.
 27. Universidad de los Andes, **Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones**, Departamento de Química de la Universidad de los Andes, Capítulo 5, 155-211, 2007.
 28. Fogler, H. S., **Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas**, Prentice Hall, 3^a. ed. México, 2001, paginas 585-587, ISBN: 970-26-0079-0.
 29. Perry, R. H., **Manual del Ingeniero Químico**. McGraw-Hill, 7^a. ed. en español 2001, capítulo 16, páginas 1-15, ISBN: 84-481-3342.
 30. Cooney, D. O., **Adsorption design for wastewater treatment**, Lewis Publishers, 1999, ISBN-13: 9781566703338
 31. Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M., **Introducción a la termodinámica en ingeniería química**, McGraw Hill, 6a ed., México, 2003, páginas 627 y 628, ISBN: 970-10-3647-6.
 32. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., **Adsorption of gases in multimolecular layers**, Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, 309-19, 1938.
 33. Salame, I. I., Bandosz, T. J., **Adsorption of Water and Methanol on Micro- and Mesoporous Wood-Based Activated Carbons**, Langmuir, Vol. 16, 5435-5440 2000.
 34. Boehm, H. P., **Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons**, Carbon, Vol. 32, 759-769, 1992.
 35. Bansal, R. C., Donnet, J. B., Stoeckli, F., **Active carbon**, Marcel Dekker, New York, 1988.
 36. Leon, C. A., Leon D., Radovic, L. R., **Chemistry and physics of carbon**, Marcel Dekker, 1^a. ed. New York, 1999, 214-295, ISBN: 0-8247-1953-0.
 37. Volesky, B., **Sorption and biosorption**, Published by BV Sorbex Inc., Québec, Canada, chapter 6, 103 - 106, 2003.
 38. Aksu, Z., Gülen, H., **Binary biosorption of iron (III) and iron (III)-cyanide complex ions on Rhizopus arrhizus: modeling of synergistic interaction**. Process Biochemistry, Vol. 38, 161-173, 2002.
 39. Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., **Modelling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon; Part II: Models with more than two parameters**. Journal of Hazardous Materials, Vol. 147, 401-411, 2007.

40. Yang, R. T., **Gas separation by adsorption process**, Butterworths, Boston, MA, 1987.
41. Bellot, J. C., Condoret, J. S., **Modelling of liquid chromatography equilibria**, Process Biochem., Vol. 28, 365-376, 1993.
42. Fritz, W. Schluender, E. U., **Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon**, Chem. Eng. Sci., Vol. 29, 1279-1282, 1974.
43. Srivastava, V. C., Mall, I. D., Mishra, I. M., **Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash**, Chem. Eng. Journal, Vol. 117, 79-91, 2006.
44. Sheindorf, C., Reburn, M., Sheintuch, M., **A Freundlich-type multicomponent isotherm**, J. Colloid Interface Sci., Vol. 79, 136-142, 1981.
45. Srivastava, V. C., Mall, I. D., Mishra, I. M., **Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash**, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 312, 172-184, 2008.
46. Bandosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A., **Comparison of the methods to assess surface acidic groups on activated carbons**, J. Anal. Chem., Vol. 64, 891-895, 1992.
47. Lysenko, A. A., **Prospects for development of research and production of carbon fibre sorbents**, Fibre Chemistry, Vol. 39, 93-102, 2007.
48. Diaz F., P. E., Leyva-Ramos, R., Guerrero C., R. M., Mendoza B., J., **Adsorption of pentachlorophenol from aqueous solution onto activated carbon fiber**, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, 330-336, 2006.
49. Li, Z., Kruk, M., Jaroniec, M., Ryu, S. K., **Characterization of structural and surface properties of activated carbon fibers**, J. of Colloid and Interface Science, Vol. 204, 151-156, 1998.
50. Hsieh, C. T., Teng, H., **Langmuir and Dubinin-Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions**, J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 75, 1066-1072, 2000.
51. Juang, R. S., Wu, F. C., Tseng, R. L., **Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fibers**, J. Chem Eng. Data, Vol. 41, 487-492, 1996.
52. Park, S. J., Kim, Y. M., **Influence of anodic treatment on heavy metal ion removal by activated carbon fibers**, J. of Colloid and Interface Science, Vol. 278, 276-281, 2004.
53. Thünemann, A. F., Ruland, W., **Lamellar mesophases in Polyacrylonitrile: A synchrotron small-angle X-ray scattering study**, Macromolecules, Vol. 33, 2626-2631, 2000.

54. Lin, C. C., Teng, H., **Influence of the formaldehyde-to-phenol ratio in resin synthesis on the production of activated carbons from phenol-formaldehyde resins**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, 1986-1992, 2002.
55. Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., **Química orgánica**, Grupo Editorial Iberoamérica, 1ª ed., México, 1985, 3-44, ISBN: 0-534-03144-9.
56. Leyva-Ramos, R. Diaz-Flores, P. E., Aragon-Piña, A., Mendoza-Barrón, J., Guerrero-Coronado, R. M., **Adsorption of Cd(II) from an aqueous solution onto activated carbon cloth**, *Separation Science and Technology*, Vol. 40, 1-16, 2005.
57. Domenech, X., Peral, J., **Química ambiental de sistemas terrestres**, Editorial Reverté, 1ª. ed. España, 2006, 67-72, ISBN: 84-291-7906-2.
58. Zhang, J., Wang, A., **Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulгите/sodium humate composite Hydrogels**, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, en prensa.
59. Deng, S., Bai, R., Paul C., J., **Aminated polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal**, *Langmuir*, Vol. 19, 5058-5064, 2003.
60. Nightingale, E. R., **Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions**, *J. Phys. Chem.*, Vol. 63, 1381-1387, 1959.
61. Teppen, B. J., Miller, D. M., **Hydration energy determines isovalent cation exchange selectivity by clay minerals**, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 70, 31-40, 2006.
62. Maes, A. and Cremers, A., **Charge density effects in ion exchange. Part 2. Homovalent exchange equilibria**. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 74, 1234-1241, 1978.
63. Shainberg, I. and Kemper, W. D., **Hydration status of adsorbed cations**, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 30, 707-713, 1966.
64. Pauley, J. L., **Prediction of cation-exchange equilibria**, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 76, 1422-1425, 1953.
65. Pelekani, C. Snoeyink, V. L., **A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution**, *Carbon*, Vol. 39, 25-37, 2001.
66. Pearson, R. G., **Hard and soft acid and bases**, *J. Am. Chem Soc.*, Vol. 85, 3533-3539, 1963.
67. Parr, R. G., Pearson, R. G., **Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity**, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 105, 7512-7516, 1983.

APÉNDICES

Apéndice A – Ejemplos de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno sobre las FCA

En las Figuras A, B y C se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a bajas temperatura y se observa que el comportamiento de las isotermas de las FCA oxidadas al 15% y sin oxidar son del tipo I.

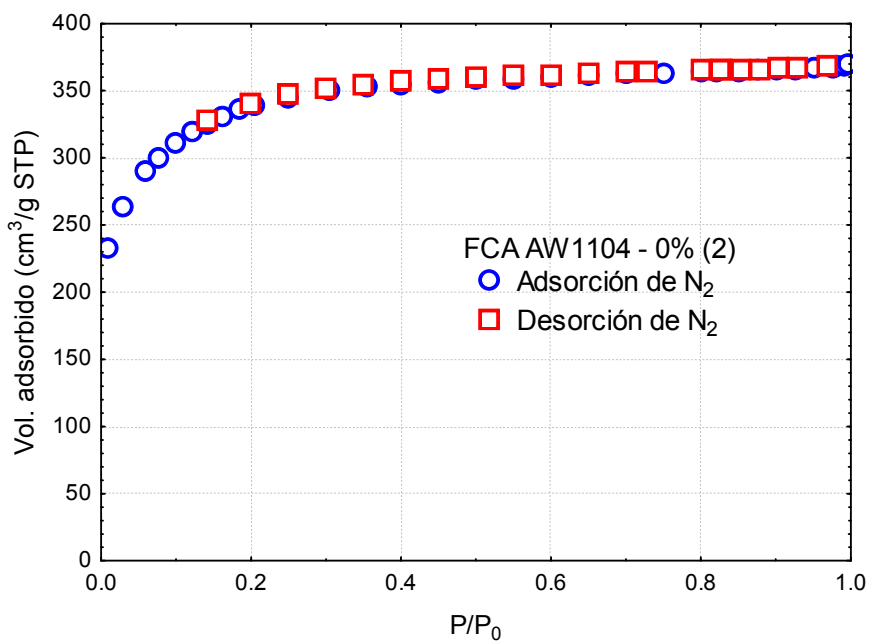


Figura A – Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77.35 °K sobre la FCA AW1104 – 0% (2).

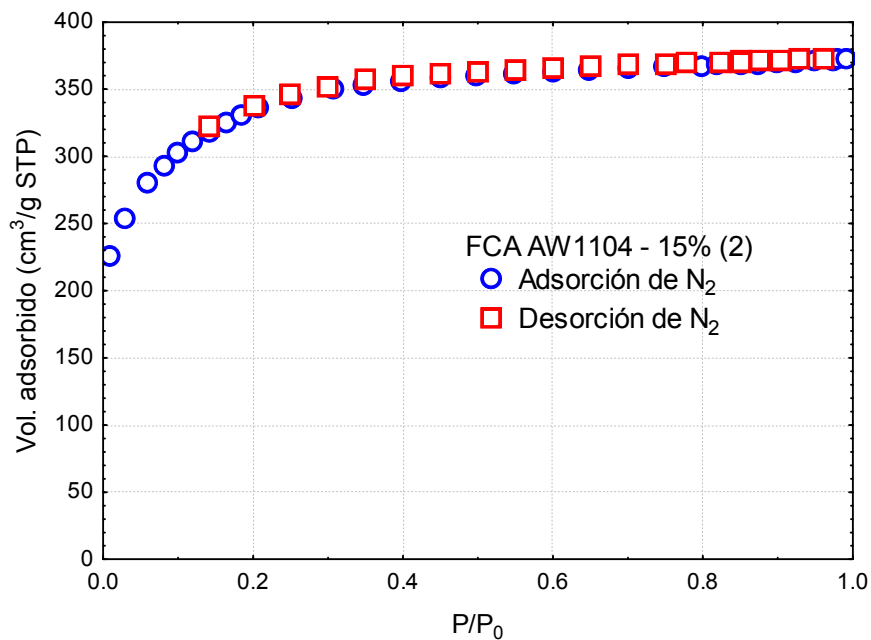


Figura B – Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77.35 °K sobre la FCA AW1104 – 15% (2).

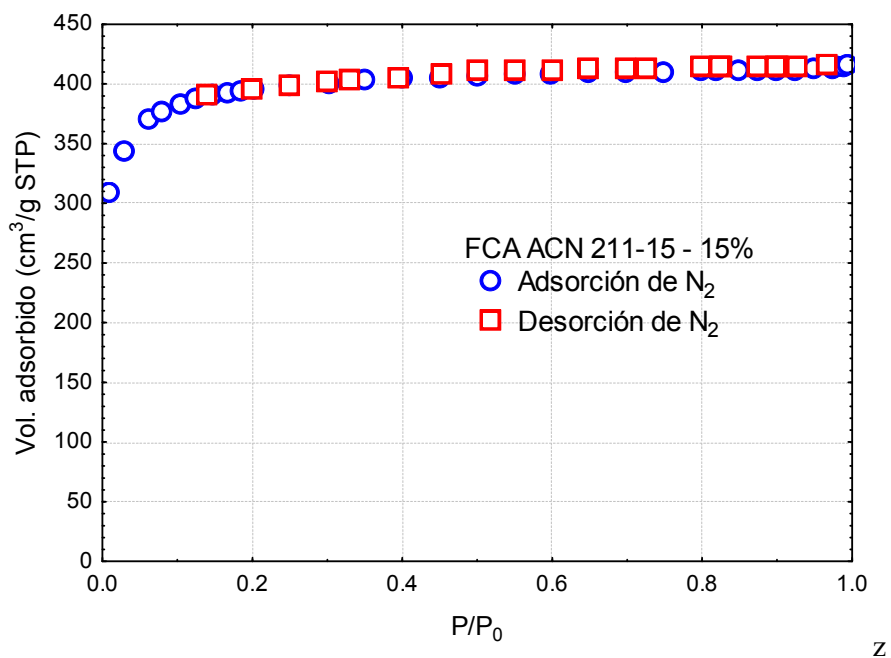


Figura C – Isotherma de adsorción de nitrógeno a 77.35 °K sobre la FCA ACN 211-15 – 15%.

Apéndice B – Cálculo y datos experimentales de los sitios activos

Con los datos experimentales mostrados en la TABLA I y el uso de las ecuaciones 27 a 35, los valores de concentración de los diferentes tipos de sitios activos de las FCA son calculados.

Ejemplo del cálculo de la concentración de sitios fenólicos (C_{SF}). Los cálculos siguientes fueron hechos con los datos en negritas de la TABLA I, como se muestra a continuación:

Por medio de la segunda derivada de los datos experimentales (D^2 , ec. 35), se identifica el máximo valor, el cual corresponde al volumen de la solución titulante (V_T).

En los datos experimentales de sitios ácidos totales:

$$D^2 = \frac{(pH_2 - pH_1)^2}{(V_{T2} - V_{T1})^2} = \frac{(7.69 - 8.64)^2}{(15.7 - 15.6)^2} = 90.25$$

Este valor de máximo corresponde a un valor de $V_T = 15.6$ mL, con el cual se calcula la concentración final C_{fn} (ec. 34):

$$C_{fn} = \frac{V_T C_T}{V_m} = \frac{(0.0156L)(0.1N)}{(0.02L)} = 0.078N$$

Con la información anterior, se calculan los sitios ácidos totales (C_{SAT}):

$$C_{SAT} = \frac{V_{in}(C_{in} - C_{fn})}{m} \times 1000$$

$$C_{SAT} = \frac{0.05L(0.1005 - 0.078) \frac{eq}{L}}{1g} \times 1000 = 1.125 \frac{eq}{g}$$

Los sitios carboxílicos y lactónicos se calculan también utilizando la derivada como se muestra:

$$D^2 = \frac{(pH_2 - pH_1)^2}{(V_{T2} - V_{T1})^2} = \frac{(3.98 - 4.37)^2}{(21.4 - 21.3)^2} = 15.2$$

En este caso, $V_T = 21.3$ mL, con lo cual:

$$C_{fn} = \frac{V_T C_T}{V_m} = \frac{(0.0213L)(0.1N)}{(0.025L)} = 0.0852 N$$

$$C_{SCL} = \frac{V_{in}(C_{in} - C_{fn})}{m} \times 1000$$

$$C_{SCL} = \frac{0.05L(0.1 - 0.0852) \frac{eq}{L}}{1g} \times 1000 = 0.74 \frac{eq}{g}$$

La concentración de sitios fenólicos, cuyo valor aparece reportado en la TABLA 4, se calcula con la ecuación 31, tal como se muestra a continuación:

$$C_{SF} = C_{SAT} - C_{SCL} = 1.125 - 0.74 = 0.385 eq/g$$

TABLA I

DATOS EXPERIMENTALES DE LOS SITIOS ACTIVOS DE LAS DIFERENTES FCA

Nota: Para todas las FCA, $V_m = 0.025$ L, C_{in} y $C_T = 0.1$ N, $m = 1.000$ g, $V_{in} = 0.050$ L. En caso contrario, el valor será especificado en el título del experimento.

AW1104 – 0% (1)								AW1104 – 7.5% (1)							
C_{SBT}		C_{SAT} $V_m=0.020$ L $C_{in}=0.1005$ N		C_{SCL}		C_{SC}		C_{SBT} $V_m=0.040$ L		C_{SAT} $V_m=0.040$ L		C_{SCL} $V_m=0.040$ L		C_{SC} $V_m=0.040$ L	
V_T		V_T		V_T		V_T		V_T		V_T		V_T		V_T	
(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH
0	1.24	0	12.45	0	10.47	0	8.39	0	1.646	0	12.88	0	8.487	0	10.512
2	1.28	3	12.37	1	10.31	1	7.74	5.05	1.661	6.1	12.69	1	8.052	5.05	10.069
5	1.35	6	12.25	2	10.16	2	7.38	10	1.718	10	12.583	1.75	7.8	10	9.48
10	1.5	9	12.04	3	10.01	3	7.17	15.1	1.8	14.95	12.391	2.65	7.624	11.05	9.245
15	1.73	11	11.79	5	9.72	6	6.77	20.05	1.917	20.05	11.993	3.55	7.484	11.35	9.166
18	1.93	13	11.42	6	9.52	10	6.42	25	2.05	21.85	11.722	7.75	7.071	11.8	9.024
19	2.04	14	11.05	7	9.3	15	6.04	30.1	2.3	22.9	11.411	14.5	6.668	12.25	8.835
20	2.16	14.5	10.63	8	8.93	18	5.76	35.05	2.828	23.65	11.025	25.9	6.011	12.7	8.571
21	2.33	15	9.98	9	8.01	21	5.3	36.1	3.161	23.8	10.924	27.4	5.883	13	8.323
21.5	2.43	15.1	9.82	9.1	7.86	22	4.98	36.773	3.748	23.95	10.816	28.9	5.705	13.265	8.079
22	2.56	15.2	9.67	9.2	7.74	22.1	4.96	36.85	3.947	24.1	10.717	29.95	5.531	13.556	7.892
22.5	2.78	15.35	9.44	9.3	7.65	22.2	4.93	36.887	4.068	24.25	10.614	30.7	5.382	13.856	7.758
22.7	2.9	15.5	9.05	10	7.25	22.4	4.8	36.92	4.191	24.4	10.513	30.85	5.343	14.156	7.662
22.8	3	15.6	8.64	11	6.96	22.6	4.63	36.955	4.391	24.55	10.401	31	5.295	18.206	6.984
22.9	3.08	15.7	7.69	13	6.62	22.8	4.39	36.975	4.49	24.7	10.292	31.15	5.252	21.8	6.638
23	3.19	15.8	7.2	15	6.27	22.9	4.23	37	4.59	24.85	10.178	31.3	5.191	29.31	5.917
23.1	3.32	15.95	6.85	16	6.12	23	3.99	37.111	4.731	25	10.059	31.45	5.123	31.1	5.613
23.2	3.66	16.1	6.44	16.5	6.05	23.1	3.66	37.141	4.879	25.15	9.925	31.6	5.048	31.85	5.378
23.3	4.2	16.2	6.22	17	6	23.2	3.43	37.161	4.979	25.29	9.78	31.75	4.967	32.31	5.226
23.4	6.04	16.4	5.92	17.5	5.93	23.3	3.26	37.188	5.055	25.404	9.632	31.9	4.865	32.59	5.05
23.5	9.14	16.5	5.88	18.5	5.75	23.4	3.16	37.27	5.178	25.493	9.496	32.05	4.712	32.744	4.941
23.6	9.73	16.6	5.53	19	5.68	23.5	3.06	37.42	5.665	25.571	9.341	32.152	4.572	32.89	4.77
23.7	10.05	16.7	4.75	20	5.4	23.6	2.99	37.446	5.766	25.627	9.194	32.231	4.446	32.982	4.601
23.8	10.43	16.9	3.57	21	4.79	24	2.78	37.478	5.891	25.669	9.097	32.307	4.32	33.032	4.536
23.9	10.68	17	3.15	21.1	4.72	25	2.52	37.512	6.023	25.715	8.948	32.387	4.167	33.182	4.254
24	10.89	17.1	2.95	21.2	4.59	20	2.53	37.547	6.173	25.763	8.831	32.451	4.046	33.237	4.126
24.1	11.03	17.3	2.76	21.3	4.37			37.576	6.581	25.83	8.68	32.522	3.924	33.286	4.017
24.5	11.34	18	2.44	21.4	3.98			37.596	6.698	25.89	8.564	32.613	3.791	33.35	3.91
25	11.53			21.5	3.6			37.616	6.813	26	8.416	32.725	3.667	33.473	3.763
26	11.77			21.6	3.37			37.64	6.948	26.13	8.172	32.875	3.542	33.623	3.619
				21.7	3.25			37.665	7.249	26.195	8.05	33.025	3.432	33.773	3.489
				21.8	3.11			37.685	7.386	26.256	7.952	33.175	3.337	33.923	3.385
				22	2.95			37.745	7.92	26.373	7.84	33.325	3.256	34.07	3.3
				22.5	2.67			37.765	8.05	26.523	7.71	34.075	2.995	34.22	3.237
								37.796	8.19	26.673	7.583	36.025	2.672	35.123	2.952
								37.854	8.642	26.823	7.387			38.123	2.567
								37.874	8.763	26.9	7.19				
								37.905	8.884	26.94	7.12				
								37.983	9.221	27.025	7.035				
								38.012	9.33	27.068	6.956				
								38.054	9.43	27.118	6.862				
								38.18	9.784	27.19	6.772				
								38.222	9.897	27.34	6.536				
								38.274	9.994	27.412	6.343				
								38.408	10.255	27.448	6.243				
								38.476	10.375	27.495	6.1				
								38.562	10.495	27.537	5.979				
								38.696	10.627	27.587	5.747				
								38.846	10.783	27.608	5.626				
								38.971	10.895	27.628	5.509				
								39.72	11.295	27.651	5.326				
								40.514	11.577	27.671	5.148				

Tabla I (Continúa)

											27.691	5.014					
											27.721	4.79					
											27.741	4.648					
											27.761	4.531					
											27.79	4.4					
											27.833	4.27					
											27.92	4.027					
											27.972	3.914					
											28.068	3.787					
											28.218	3.617					
											28.365	3.492					
											28.515	3.384					
											28.665	3.292					
											28.815	3.218					
											29.115	3.096					
											29.865	2.89					
AW1104 - 15% (1)								AW1104 - 0% (2)									
C_{SBT}		C_{SAT} V_m=0.020 L C_m=0.1005N		C_{SCL}		C_{Sc}		C_{SBT} V_m=0.040 L		C_{SAT} V_m=0.040 L		C_{SCL} V_m=0.040L		C_{Sc} V_m=0.040 L			
V_T		V_T		V_T		V_T		V_T		V_T		V_T		V_T		V_T	
(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH
0	1.23	0	12.46	0	10.31	0	8.35	0	1.598	0	12.767	0	9.211	0	10.483		
2	1.28	3	12.35	1	10.18	1	7.71	5.05	1.608	5.05	12.714	1.6	9.017	5.65	10.032		
5	1.36	6	12.16	2	10.02	2	7.37	10	1.666	10	12.608	1.75	8.99	10.75	9.487		
10	1.52	8.9	11.87	4	9.74	3	7.17	15.1	1.754	15.1	12.454	1.9	8.962	11.65	9.343		
15	1.73	11.1	11.45	6.5	9.14	5	6.9	20.05	1.88	20.05	12.199	3.1	8.662	12.7	9.109		
20	2.16	12	11.05	7.6	8.65	10	6.45	25	2.018	25	11.655	3.25	8.609	12.85	9.067		
21	2.34	12.5	10.67	7.7	8.26	15	6.04	30.1	2.251	26.05	11.349	3.4	8.555	12.7	9.109		
21.5	2.46	12.7	10.42	7.8	8.11	19	5.62	35.05	2.644	26.2	11.285	3.55	8.493	12.85	9.067		
22	2.62	12.9	10.19	7.9	7.97	20	5.47	37.15	3.077	26.35	11.226	3.7	8.422	13	9.025		
22.3	2.74	13.1	9.99	8	7.87	21	5.25	37.3	3.134	26.5	11.159	3.85	8.345	13.15	8.975		
22.5	2.87	13.2	9.85	8.1	7.77	21.5	5.07	37.45	3.199	26.65	11.083	4	8.263	13.3	8.92		
22.7	2.98	13.3	9.72	8.3	7.65	21.6	5.03	37.6	3.275	26.8	11.011	4.15	8.164	13.45	8.863		
22.8	3.09	13.4	9.58	8.6	7.44	21.7	4.99	37.75	3.37	26.95	10.93	4.3	8.057	13.6	8.796		
22.9	3.24	13.5	9.49	9	7.3	21.8	4.95	37.9	3.493	27.1	10.844	4.45	7.955	13.75	8.724		
23	3.39	13.6	9.31	10.1	7.04	22	4.84	38.038	3.676	27.25	10.767	4.6	7.854	13.9	8.639		
23.1	3.67	13.7	9.08	12	6.66	22.1	4.76	38.113	3.801	27.4	10.696	4.75	7.772	14.05	8.542		
23.2	4.2	13.8	8.82	14	6.35	22.2	4.66	38.181	3.984	27.55	10.619	6.1	7.448	14.2	8.432		
23.3	5.03	13.9	8.22	16	6.03	22.3	4.54	38.217	4.118	27.7	10.547	7.15	7.303	14.35	8.298		
23.4	5.89	14	7.39	17	5.86	22.4	4.36	38.246	4.271	27.85	10.465	8.05	7.201	14.481	8.159		
23.5	7.82	14.1	7.01	17.5	5.77	22.5	4.07	38.266	4.375	28	10.393	16	6.653	14.592	8.032		
23.6	9.47	14.2	6.77	18.5	5.53	22.6	3.76	38.292	4.703	28.15	10.318	17.05	6.598	14.704	7.923		
23.7	9.96	14.3	6.65	19.5	5.16	22.7	3.5	38.312	4.988	28.3	10.241	18.1	6.546	14.854	7.834		
23.8	10.27	14.5	6.37	20.1	4.71	22.8	3.33	38.332	5.424	28.45	10.167	19	6.501	15.004	7.766		
23.9	10.49	14.7	6.07	20.2	4.57	22.9	3.21	38.352	5.563	28.6	10.093	27.1	6.098	15.154	7.71		
24	10.76	15	5.7	20.3	4.34	23	3.09	38.372	6.081	28.75	10.011	28	6.043	15.304	7.661		
24.1	10.9	15.2	4.91	20.4	4.13	23.2	2.94	38.392	6.417	28.9	9.936	29.05	5.974	15.454	7.62		
24.5	11.27	15.35	3.72	20.5	3.73	23.5	2.74	38.412	6.907	29.05	9.835	30.1	5.9	15.604	7.581		
25	11.5	15.5	3.13	20.6	3.42	24	2.6	38.432	7.286	29.2	9.736	31	5.838	15.754	7.545		
26	11.76	15.6	2.95	20.7	3.23			38.452	7.683	29.35	9.626	32.05	5.743	15.904	7.511		
		15.8	2.74	20.8	3.12			38.472	7.927	29.5	9.507	33.1	5.627	16.054	7.478		
		16.6	2.38	20.9	3.02			38.502	8.308	29.65	9.372	34	5.502	16.204	7.446		
		18.3	3.46	21	2.96			38.522	8.458	29.787	9.18	35.05	5.302	16.354	7.417		
		18.4	3.22	21.2	2.83			38.582	8.943	29.859	9	35.2	5.266	16.504	7.388		
		18.5	3.15	21.5	2.71			38.602	9.064	29.897	8.861	35.35	5.221	16.654	7.361		
		18.7	2.96					38.637	9.205	29.925	8.73	35.5	5.177	16.804	7.335		
		19.1	2.71					38.703	9.495	29.949	8.596	35.65	5.13	16.954	7.309		
								38.732	9.617	29.97	8.459	35.8	5.073	17.104	7.283		
								38.765	9.737	29.99	8.327	35.95	5.009	33.004	5.553		
								38.81	9.874	30.01	7.8	36.1	4.938	34.054	5.224		
								38.865	10.051	30.03	7.771	36.25	4.843	34.204	5.155		
								38.905	10.17	30.05	7.737	36.4	4.734	34.354	5.054		
								38.955	10.288	30.11	7.65	36.55	4.589	34.504	4.953		
								39.034	10.462	30.227	7.526	36.664	4.421	34.654	4.8		
								39.101	10.575	30.377	7.297	36.733	4.296	34.755	4.638		
								39.22	10.741	30.445	7.232	36.797	4.175	34.818	4.518		

Tabla I (Continúa)

									39.344	10.856	30.595	7.043	36.866	4.05	34.88	4.37
									39.494	10.982	31.05	6.618	36.946	3.902	34.928	4.255
									39.644	11.085	31.576	6.3	37.018	3.786	34.985	4.137
									39.794	11.175	31.707	6.178	37.118	3.668	35.063	4.004
									39.944	11.259	31.843	6.09	37.268	3.531	35.166	3.844
									40.094	11.396	31.993	5.959	37.418	3.413	35.263	3.71
									40.202	11.429	32.469	5.491	37.568	3.308	35.378	3.596
									40.292	11.457	32.601	5.228	37.718	3.221	35.528	3.482
									40.442	11.494	32.645	5.14	37.868	3.149	35.678	3.378
									40.592	11.534	32.713	4.954	38.018	3.086	35.828	3.289
									40.742	11.571	32.752	4.797	38.168	3.033	35.978	3.216
									40.892	11.607	32.777	4.686	38.318	2.983	36.128	3.153
									41.042	11.637	32.805	4.545	38.468	2.94	36.278	3.095
											32.829	4.453	38.618	2.901	36.428	3.046
											32.882	4.286	38.768	2.866	36.578	3.001
											32.937	4.137	41.318	2.511	36.728	2.958
											32.997	4.011			37.478	2.799
											33.09	3.851				
											33.192	3.72				
											33.342	3.577				
											33.492	3.447				
											33.642	3.35				
											33.792	3.268				
											33.942	3.193				
											34.092	3.131				
											34.242	3.073				
											34.392	3.025				
											34.542	2.982				
											41.742	2.259				
AW1104 - 7.5% (2)								AW1104 - 15% (2)								
C_{SBT}		C_{SAT}		C_{SCL}		C_{Sc}		C_{SBT}		C_{SAT}		C_{SCL}		C_{Sc}		
V _m =0.040 L		V _m =0.040 L		V _m =0.040L		V _m =0.040 L		V _m =0.040 L		V _m =0.040 L		V _m =0.040L		V _m =0.040 L		
V _T		V _T		V _T		V _T		V _T		V _T		V _T		V _T		
(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	
0	1.634	0	12.998	0	10.513	0	8.546	0	1.629	0	12.828	0	10.439	0	8.596	
5.05	1.676	5.05	12.88	5.5	10.05	1.15	8.151	5.05	1.678	5.05	12.733	5.05	10.025	1.3	8.118	
10	1.74	10	12.727	10	9.5	1.75	7.879	10	1.748	10	12.6	8.5	9.619	1.75	7.908	
15.1	1.826	15.1	12.51	11.65	9.095	3.1	7.618	14.95	1.834	15.1	12.374	9.7	9.409	2.5	7.713	
20.05	1.939	19.75	12.192	12.1	8.921	4.45	7.411	20.05	1.951	20.05	11.94	10	9.343	5.05	7.347	
25	2.06	21.4	11.996	12.25	8.85	6.7	7.195	25	2.077	22.15	11.503	10.15	9.24	9.25	7	
30.1	2.291	22.75	11.759	12.4	8.774	11.95	6.868	29.95	2.281	22.6	11.32	10.38	9.197	19.6	6.496	
35.05	2.738	23.35	11.597	12.55	8.686	22.9	6.349	35.05	2.75	22.9	11.17	10.98	9.047	23.8	6.3	
36.25	3.02	23.95	11.361	12.7	8.581	29.8	5.915	36.1	2.993	23.35	10.888	11.28	8.938	25.45	6.21	
36.929	3.459	24.55	11.036	12.85	8.46	31.75	5.715	36.55	3.167	23.5	10.79	11.73	8.722	28.45	6.01	
37.07	3.526	24.7	10.94	13	8.314	34.3	5.205	36.7	3.241	23.65	10.69	12.03	8.518	29.95	5.886	
37.175	3.705	24.85	10.85	13.118	8.177	35.042	4.82	36.85	3.334	23.8	10.59	12.33	8.259	32.05	5.663	
37.217	3.759	25	10.748	13.222	8.055	35.192	4.692	37	3.45	23.95	10.493	12.584	8	33.7	5.331	
37.34	4.09	25.15	10.65	13.338	7.949	35.463	4.428	37.13	3.61	24.1	10.392	12.88	7.837	33.85	5.269	
37.38	4.213	25.3	10.549	13.488	7.865	35.564	4.222	37.23	3.91	24.25	10.285	13.18	7.73	34	5.233	
37.408	4.427	25.45	10.445	13.638	7.804	35.61	4.113	37.26	4.01	24.4	10.182	13.33	7.683	34.15	5.182	
37.429	4.566	25.6	10.339	13.788	7.749	35.66	4.01	37.284	4.12	24.55	10.06	13.63	7.608	34.3	5.122	
37.448	4.697	25.75	10.226	13.938	7.71	35.746	3.885	37.322	4.411	24.699	9.937	14.68	7.38	34.45	5.058	
37.471	4.837	25.9	10.11	20.988	6.696	35.884	3.725	37.34	4.524	24.849	9.789	16.781	7.065	34.75	4.863	
37.494	4.966	26.05	9.993	27.288	6.148	36.034	3.58	37.38	4.976	24.97	9.663	23.08	6.485	34.9	4.763	
37.521	5.099	26.2	9.855	31.938	5.396	36.18	3.454	37.401	5.094	25.096	9.482	28.181	5.995	35.05	4.6	
37.553	5.221	26.332	9.709	32.088	5.339	36.33	3.354	37.46	5.5	25.17	9.336	31.33	5.388	35.141	4.481	
37.603	5.482	26.439	9.563	32.238	5.272	36.784	3.139	37.48	5.592	25.225	9.176	31.48	5.327	35.232	4.344	
37.623	5.582	26.52	9.42	32.538	5.12	38.134	2.816	37.541	5.698	25.261	9.054	31.63	5.248	35.312	4.166	
37.651	5.923	26.587	9.261	32.838	4.938	40.084	2.574	37.56	5.89	25.296	8.935	31.78	5.165	35.358	4.07	
37.671	6	26.632	9.122	33.061	4.649			37.58	6.04	25.336	8.795	31.93	5.096	35.431	3.945	
37.69	6.077	26.668	8.984	33.156	4.509			37.61	6.178	25.374	8.645	32.198	4.86	35.53	3.804	
37.734	6.204	26.698	8.847	33.243	4.354			37.645	6.322	25.405	8.509	32.32	4.735	35.651	3.671	
37.794	6.755	26.724	8.704	33.308	4.213			37.719	7.358	25.433	8.387	32.512	4.412	35.801	3.532	
37.814	6.892	26.745	8.594	33.361	4.099			37.759	7.645	25.465	8.279	32.574	4.281	35.951	3.423	
37.844	7.122	26.77	8.491	33.426	3.98			37.779	8.038	25.522	8.125	32.632	4.158	36.101	3.334	
37.864	7.249	26.83	8.387	33.516	3.842			37.8	8.184	25.589	8.018	32.697	4.03	36.251	3.247	
37.891	7.546	26.853	8.302	33.627	3.718			37.82	8.455	25.739	7.827	32.772	3.908	36.401	3.18	

Tabla I (Continúa)

37.911	7.679	26.877	8.237	33.777	3.575			37.839	8.597	25.885	7.62	32.878	3.763	36.551	3.123
37.971	8.297	26.95	8.152	34.077	3.363			37.9	9.1	25.972	7.472	33	3.623	37.3	2.913
37.991	8.429	26.981	8.078	34.527	3.149			37.92	9.22	26.043	7.381	33.153	3.502	37.751	2.828
38.041	8.762	27.137	7.926	35.577	2.878			37.96	9.405	26.191	7.104	33.753	3.174		
38.061	8.902	27.257	7.735	39.927	2.456			38.01	9.528	26.247	7.034	34.953	2.858		
38.081	9.015	27.321	7.666					38.15	9.99	26.397	6.886	35.403	2.783		
38.11	9.248	27.471	7.54					38.18	10.1	26.547	6.672				
38.13	9.317	27.621	7.418					38.234	10.18	26.62	6.617				
38.15	9.4	27.77	7.214					38.37	10.378	26.77	6.365				
38.18	9.52	27.843	7.104					38.492	10.586	26.822	6.282				
38.21	9.604	27.923	7					39.01	11.03	26.911	6.128				
38.3	9.82	28.038	6.78					40.06	11.536	26.985	6.032				
38.371	9.943	28.096	6.628					41.169	11.721	27.12	5.781				
38.491	10.21	28.137	6.568							27.202	5.553				
38.543	10.326	28.26	6.406							27.238	5.491				
38.602	10.453	28.377	6.171							27.31	5.12				
38.669	10.56	28.428	6.044							27.326	4.954				
38.8	10.679	28.474	5.972							27.34	4.776				
39.85	11.329	28.612	5.652							27.365	4.624				
40.099	11.479	28.657	5.393							27.386	4.506				
		28.677	5.203							27.419	4.36				
		28.697	4.998							27.465	4.208				
		28.717	4.812							27.528	4.06				
		28.737	4.677							27.625	3.872				
		28.77	4.492							27.715	3.74				
		28.8	4.36							28	3.472				
		28.842	4.214							28.605	3.154				
		28.896	4.084							30	2.811				
		28.997	3.894							31	2.65				
		29.1	3.755							32.055	2.552				
		29.25	3.6							32.655	2.505				
		30	3.16												
		31	2.855												
		31.457	2.777												
ACN211-15								ACN211-15 - 15%							
C_{SBT}		C_{SAT} V_m=0.020 L C_{in}=0.1005N		C_{SCL}		C_{SC}		C_{SBT}		C_{SAT} V_m=0.020 L C_{in}=0.1005N		C_{SCL}		C_{SC}	
V_T		V_T		V_T		V_T		V_T		V_T		V_T		V_T	
(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH	(mL)	pH
0	1.36	0	12.69	0	10.71	0	8.44	0	1.26	0	12.49	0	10.4	0	8.18
2	1.38	3	12.59	1	10.51	1	7.8	2	1.29	3	12.37	1	10.24	1	7.6
5	1.43	6.1	12.45	2	10.35	2	7.48	4	1.32	6	12.21	2	10.08	2	7.34
10	1.57	9.1	12.25	3	10.2	3	7.24	10	1.49	9	11.91	3	9.92	3	7.14
14	1.73	11	12.05	5	9.9	6.2	6.81	15	1.71	12	10.97	5	9.54	5	6.87
18	2	12	11.9	6	9.75	9	6.55	20	2.13	12.5	10.55	6	9.33	9	6.51
19	2.13	13	11.73	7	9.55	13	6.25	21	2.32	13	10	7	9.05	11	6.35
20	2.27	14	11.44	8	9.33	16	6.02	21.6	2.46	13.1	9.92	7.4	8.77	13	6.18
21	2.49	14.9	10.9	9	9.05	19	5.71	22	2.6	13.2	9.7	7.8	8.07	14	6.11
21.5	2.64	15.1	10.72	9.5	8.77	20	5.59	22.5	2.83	13.3	9.58	8	7.62	15	6.03
22	2.87	15.3	10.44	10	8.44	21	5.44	22.9	3.21	13.4	9.45	8.1	7.54	17	5.84
22.1	2.96	15.5	10.18	10.5	7.58	21.5	5.32	23	3.36	13.55	9.23	8.2	7.49	19	5.58
22.2	3.05	15.7	9.92	10.6	7.48	22	5.17	23.1	3.55	13.7	8.62	8.3	7.45	20	5.38
22.3	3.19	15.8	9.73	11	7.29	22.2	5.11	23.2	4.14	13.8	7.87	8.4	7.41	20.5	5.26
22.4	3.29	15.9	9.54	12	6.98	22.4	5.05	23.3	4.92	13.9	7.34	8.7	7.31	21	5.06
22.5	3.45	16	9.3	14	6.59	22.6	4.95	23.4	6.04	14	7.12	9	7.19	21.3	4.91

Tabla I (Continúa)

Apéndice C – Cálculo y datos experimentales del PCC y la carga superficial

El PCC es calculado con los datos experimentales mostrados en la TABLA II (a y b), los datos de área específica de las FCA de la TABLA 6 y las ecuaciones 35 y 36 de la sección 3.3.3.4.

Ejemplo: La Figura D muestra los datos de pH del blanco y pH experimental de la FCA AW1104 – 0% (2), se nota claramente que el punto en el cual las curvas de titulación potenciométrica se cruzan es entre los pH's de 5.0 y 5.5 (ver datos en negritas de la TABLA II (a)), siendo este rango donde se encuentra el valor de PCC.

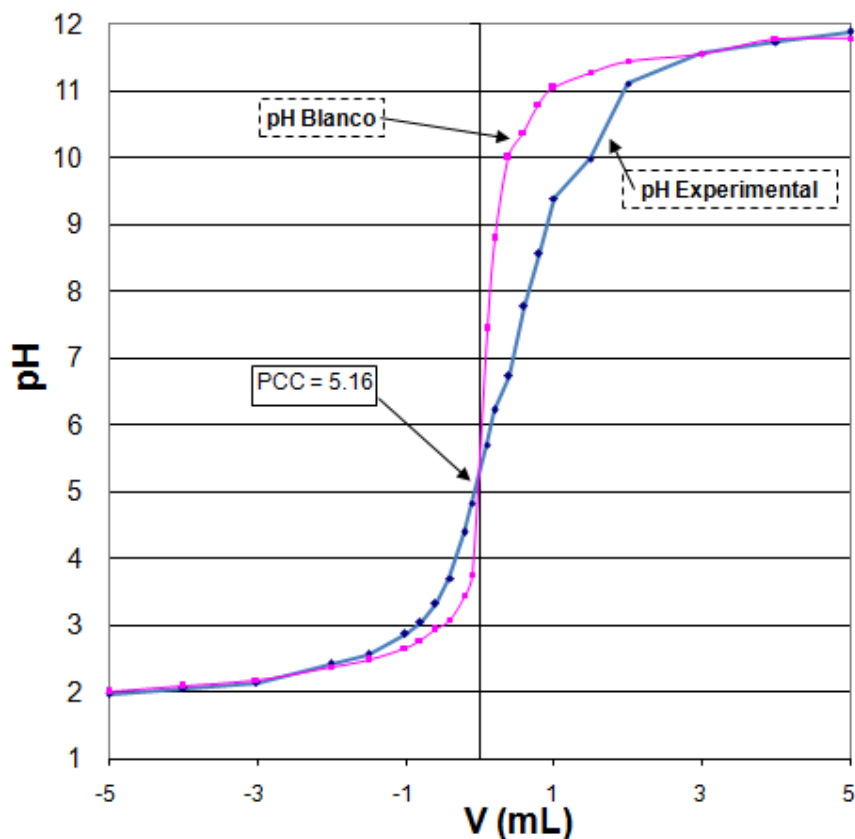


Figura D – Curvas de titulación potenciométrica de la FCA AW1104 sin oxidar del lote 2.

Los valores de V_b y V_m a $pH = 5$ y 5.5 se calculan mediante una interpolación lineal de la siguiente manera:

$$V_{b1} = V_{E1} + \frac{(V_{E1} - V_{E2})}{(pH_{Blanco1} - pH_{Blanco2})} * (pH - pH_{Blanco1})$$

$$V_{b1} = -0.1 + \frac{((-0.1) - 0.1)}{(3.76 - 7.43)} * (5 - 3.76) = -0.0324$$

$$V_{m1} = V_{E1} + \frac{(V_{E1} - V_{E2})}{(pH_{Exp.1} - pH_{Exp.2})} * (pH - pH_{Exp.1})$$

$$V_{m1} = -0.1 + \frac{((-0.1) - 0.1)}{(4.83 - 5.7)} * (5 - 4.83) = -0.0609$$

$$V_{b2} = V_{E1} + \frac{(V_{E1} - V_{E2})}{(pH_{Blanco1} - pH_{Blanco2})} * (pH_2 - pH_{Blanco1})$$

$$V_{b2} = -0.1 + \frac{((-0.1) - 0.1)}{(3.76 - 7.43)} * (5.5 - 3.76) = -0.0052$$

$$V_{m2} = V_{E1} + \frac{(V_{E1} - V_{E2})}{(pH_{Exp.1} - pH_{Exp.2})} * (pH_2 - pH_{Exp.1})$$

$$V_{m2} = -0.1 + \frac{((-0.1) - 0.1)}{(4.83 - 5.7)} * (5.5 - 4.83) = 0.054$$

Con el área superficial de la FCA AW1104 - 0% (2) disponible en la TABLA 3, la masa de protón adsorbido y la carga superficial son determinados con el uso de las ecuaciones 35 y 36 de la siguiente forma:

$$q_{H^+1} = \frac{C_N (V_{b1} - V_{m1})}{m} = \frac{0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left[\frac{(-0.0324 - (-0.0609)) \text{mL}}{1000 \text{mL}} \right]}{0.1 \text{g}}$$

$$q_{H^+1} = 2.85 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$$

$$q_{H^+2} = \frac{C_N(V_{b2} - V_{m2})}{m} = \frac{0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left[\frac{(-0.0052 - (0.054))\text{mL}}{1000\text{mL}} \right]}{0.1\text{g}}$$

$$q_{H^+2} = -5.92 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$$

$$C_{s1} = \frac{q_{H^+1} F}{S} = \frac{2.85 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \left(96485 \frac{\text{Coulomb}}{\text{mol}} \right)}{1172 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}}$$

$$C_{s1} = 2.346 \times 10^{-3} \text{ Coulomb/m}^2$$

$$C_{s2} = \frac{q_{H^+2} F}{S} = \frac{-5.92 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \left(96485 \frac{\text{Coulomb}}{\text{mol}} \right)}{1172 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}}$$

$$C_{s2} = -0.0487 \text{ Coulomb/m}^2$$

Es en el rango de pH 5 - 5.5 en el que la carga superficial de la FCA cambia de positivo a negativo, siendo aquí donde se encuentra el PCC. Este valor se calcula con la siguiente ecuación:

$$PCC = pH_1 + \frac{(V_{b1} - V_{m1})(pH_2 - pH_1)}{(V_{m2} - V_{m1}) - (V_{b2} - V_{b1})}$$

$$PCC = 5.0 + \frac{(-0.0324 - (-0.0609))(5.5 - 5.0)}{(0.054 - (-0.0609)) - (-0.0052 - (-0.0324))}$$

$$PCC = 5.16$$

TABLA II

DATOS EXPERIMENTALES PARA EL CÁLCULO DEL PCC DE LAS DIFERENTES FCA

A)			FCA					
	V_E		AW1104 - 0% (1)	AW1104 - 7.5% (1)	AW1104 - 15% (1)	AW1104 - 0% (2)	AW1104 - 7.5% (2)	AW1104 - 15% (2)
	mL	pH BLANCO	pH EXPERIMENTAL					
Parte Ácida (HCl 0.1N)	-5.0	1.99	2.06	2.05	2.04	1.97	2.2	2.09
	-4.0	2.08	2.12	2.17	2.17	2.05	2.17	2.17
	-3.0	2.18	2.22	2.26	2.24	2.13	2.38	2.28
	-2.0	2.37	2.44	2.39	2.43	2.41	2.6	2.49
	-1.5	2.47	2.56	2.51	2.57	2.56	2.58	2.6
	-1.0	2.66	2.99	2.67	2.77	2.86	2.72	2.76
	-0.8	2.77	2.93	2.85	2.97	3.04	2.79	2.91
	-0.6	2.92	3.18	3.05	3.02	3.32	2.98	3.02
	-0.4	3.07	3.29	3.16	3.24	3.7	3.17	3.18
	-0.2	3.44	3.83	3.41	3.61	4.38	3.28	3.44
Parte Básica (NaOH 0.1N)	-0.1	3.76	4.06	3.66	3.83	4.83	3.66	3.57
	0.1	7.43	4.93	3.99	4.45	5.7	4.14	4.08
	0.2	8.78	6.28	4.42	4.95	6.22	4.73	4.61
	0.4	9.99	6.53	5.02	5.67	6.73	5.54	5.66
	0.6	10.37	6.82	6.18	5.95	7.76	6.01	6.48
	0.8	10.79	7.34	6.74	6.44	8.55	7.3	7.08
	1.0	11.03	8.85	7.56	6.67	9.39	7.69	7.88
	1.5	11.27	10.18	9.31	9.19	9.98	9.42	8.77
	2.0	11.44	10.72	10.32	10.08	11.1	10.35	9.78
	3.0	11.55	11.3	11.33	11.01	11.56	11.19	10.95
4.0	11.77	11.56	11.6	11.4	11.72	11.4	11.4	
5.0	11.78	11.61	11.81	11.48	11.88	12.06	11.77	

B)			FCA			
	V_E		ACN211-15	ACN211-15 15%	ACN211-10	ACN210-15
	mL	pH BLANCO	pH EXPERIMENTAL			
Parte Ácida (HCl 0.1N)	-5.0	1.99	2.16	2.05	2.07	2.1
	-4.0	2.08	2.16	2.11	2.15	2.19
	-3.0	2.18	2.33	2.22	2.27	2.3
	-2.0	2.37	2.54	2.42	2.53	2.72
	-1.5	2.47	2.7	2.56	2.66	2.76
	-1.0	2.66	2.99	2.77	3.06	3.28
	-0.8	2.77	3.2	2.89	3.34	3.55
	-0.6	2.92	3.41	3.04	4.23	3.86
	-0.4	3.07	3.82	3.23	5	5.45
	-0.2	3.44	5.09	3.64	6.91	7.01
Parte Básica (NaOH 0.1N)	-0.1	3.76	5.77	3.81	7.51	7.18
	0.1	7.43	6.34	4.53	7.89	7.75
	0.2	8.78	6.56	4.83	8.09	8.95
	0.4	9.99	7.19	6.52	9.85	9.89
	0.6	10.37	8.06	6.65	10.29	10.38
	0.8	10.79	8.99	6.66	10.53	10.58
	1.0	11.03	9.89	7.12	10.89	11
	1.5	11.27	10.61	8.74	11.22	11.21
	2.0	11.44	11.02	9.67	11.36	11.4
	3.0	11.55	11.45	10.76	11.66	11.65
4.0	11.77	11.67	11.27	11.76	11.78	
5.0	11.78	11.71	11.33	11.81	11.83	

**Apéndice D – Datos experimentales de las isotermas de
adsorción para la selección de la mejor FCA.**

TABLA III

**DATOS EXPERIMENTALES DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN A pH=6 y
T=25°C, PARA LA SELECCIÓN DE LA MEJOR FCA**

Níquel									
AW1104 0% (1)		AW1104 7.5% (1)		AW1104 15% (1)		AW1104 0% (2)		AW1104 7.5% (2)	
Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.16	4.05	0.00	3.89	0.45	3.92	0.66	3.86	0.01	4.03
3.71	7.53	0.10	7.36	1.81	7.69	3.30	7.57	0.76	7.65
17.55	9.08	0.57	11.97	4.95	11.25	9.35	10.70	10.72	10.35
42.58	9.39	3.81	15.23	19.52	13.37	27.10	12.15	26.91	12.34
93.76	11.09	20.51	19.09	67.11	15.07	58.93	13.44	51.04	14.84
111.90	10.39	36.60	22.56	82.82	16.08	93.45	14.45	87.60	15.06
173.60	10.97	86.04	24.43	133.27	17.33			136.64	16.46
		174.11	25.25	201.53	22.20			189.32	22.73
AW1104 15% (2)		ACN 211-15		ACN 211-15 15%		ACN 211-10		ACN 210-15	
Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.06	3.91	9.30	2.83	0.13	3.97	29.03	0.26	20.42	1.45
0.13	7.79	32.98	3.62	1.10	7.79	64.90	0.21	51.76	2.18
0.60	11.73	58.44	3.63	11.40	10.39	125.90	0.68	115.57	0.90
2.06	15.57	78.35	4.62	28.50	12.18	278.16	0.29	204.89	0.60
17.34	18.77	143.33	4.48	71.78	14.45			317.20	0.29
39.83	21.17	159.88	3.99	96.01	14.32				
77.68	24.16	218.88	4.93	142.19	16.14				
				154.67	20.99				
				199.49	22.47				

TABLA III (Continúa)

Zinc									
AW1104 0% (1)		AW1104 7.5% (1)		AW1104 15% (1)		AW1104 0% (2)		AW1104 7.5% (2)	
Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.12	3.70	0.03	4.02	0.20	3.97	0.04	3.91	0.27	3.90
5.78	6.94	0.08	7.81	0.71	7.90	0.98	7.54	1.19	7.42
44.76	9.95	1.82	15.95	14.94	13.92	19.45	13.47	17.38	13.13
111.48	10.34	30.67	22.88	62.69	17.61	124.22	17.59	111.35	19.82
169.11	11.56	71.19	25.57	103.25	20.33	168.95	18.26	128.34	21.97
208.42	12.53	111.16	25.37	131.42	23.81	221.89	18.14	188.91	21.87
250.18	13.04	165.95	26.03	176.04	24.26	256.22	19.06	207.33	23.56
300.10	12.80	198.25	27.48	203.75	27.65			290.10	25.43
				256.74	27.59				
				303.14	27.51				
AW1104 15% (2)		ACN 211-15		ACN 211-15 15%		ACN 211-10		ACN 210-15	
Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)	Cf (mg/L)	q (mg/g)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.13	3.88	4.18	3.16	0.19	3.97	24.02	0.65	22.28	0.85
0.16	7.96	9.08	6.14	1.17	7.84	52.82	0.72	49.95	0.86
4.10	15.67	36.54	11.01	23.46	12.79	101.76	2.09	99.48	2.64
44.06	21.08	100.90	12.82	63.21	17.54	176.05	2.79	172.19	2.64
98.14	21.78	152.49	13.71	100.76	20.67	229.77	2.73	233.39	2.22
112.83	24.92	181.95	15.21	148.61	21.52	272.74	3.54	277.12	2.41
189.22	22.57	250.31	14.24	190.65	22.31	330.61	4.39	322.58	3.97
208.08	25.43	280.70	14.23	234.27	23.58	371.05	3.22	178.52	2.44
				274.98	25.16				
				313.33	26.15				

Apéndice E – Diagramas de especiación del níquel y zinc.

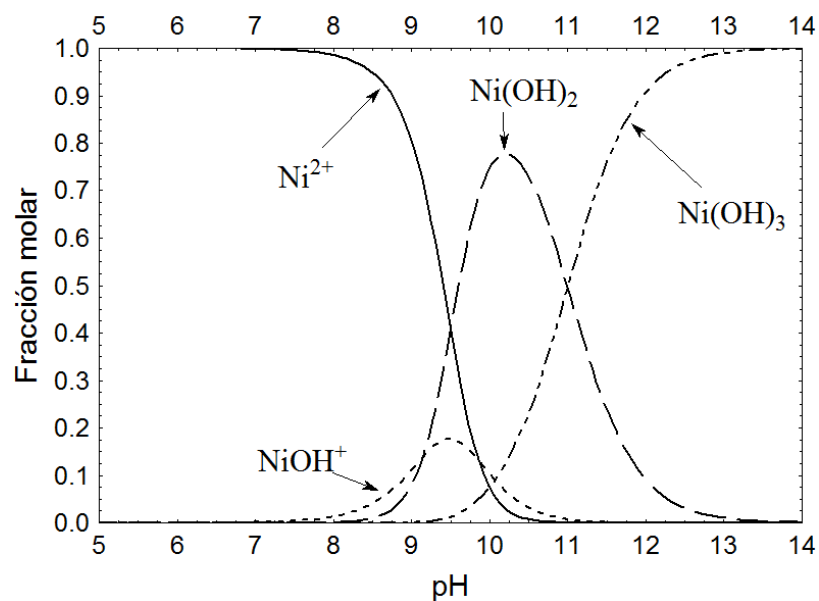


Figura E – Diagrama de especiación del Ni(II) en solución acuosa a concentración total de 500 mg/L.

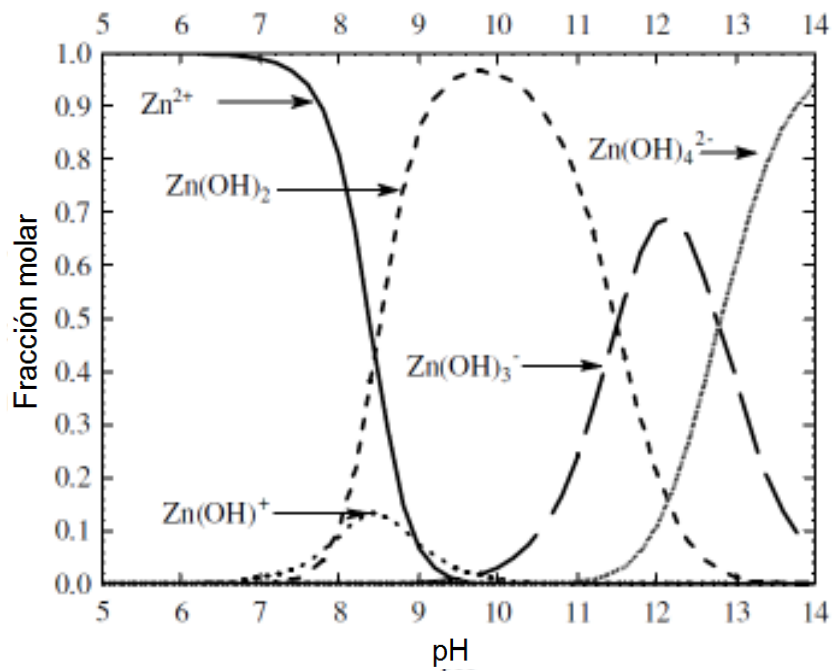


Figura F – Diagrama de especiación del Zn(II) en solución acuosa a concentración total de 300 mg/L.

Apéndice F – Cálculo de la relación entre la capacidad de adsorción de las FCA de Ni(II) y Zn(II) con respecto a la concentración de sitios activos.

Con el uso del modelo de Redlich-Peterson (RP) (ecuación 14) y los parámetros del modelo para cada FCA (TABLA 8), los valores de capacidad adsorbida a una concentración de níquel y zinc en el equilibrio de 200 mg/L son calculados de la siguiente manera:

Caso: ACN 211-15

$$q_e - Ni(II) = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} = \frac{1.83 * 200}{(1 + 0.69 * 200^{0.893})} = 4.61 \text{ mg / g}$$

$$q_e - Zn(II) = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} = \frac{1.06 * 200}{(1 + 0.07 * 200^{1.000})} = 14.22 \text{ mg / g}$$

Teniendo en cuenta que el peso molecular del níquel y zinc son 58.69 y 65.4 g/mol, respectivamente, entonces:

$$q_e - Ni(II) = \frac{4.61 \text{ mg} - Ni(II)}{\text{g} - FCA} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{58.69 \text{ g}} \times \frac{2 \text{ eq}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ meq}}{1 \text{ eq}}$$

$$q_e - Ni(II) = 0.157 \frac{\text{meq}}{\text{g}}$$

$$q_e - Zn(II) = \frac{14.22 \text{ mg} - Ni(II)}{\text{g} - FCA} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{65.4 \text{ g}} \times \frac{2 \text{ eq}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ meq}}{1 \text{ eq}}$$

$$q_e - Zn(II) = 0.435 \frac{\text{meq}}{\text{g}}$$

La relación $q_e \text{ Zn(II)}/q_e \text{ Ni(II)}$ se refiere a cuanto mejor se adsorbe el zinc que el níquel en la FCA, para esto se dividen los valores de capacidad de adsorción en meq/g obtenidos anteriormente:

$$\frac{q_e \text{ Zn(II)}}{q_e \text{ Ni(II)}} = \frac{0.435 \text{ meq/g}}{0.157 \text{ meq/g}} = 2.764$$

La relación SAT/SBT se refiere a cuantas veces es mayor la concentración de sitios ácidos respecto a los básicos totales y se obtiene por la división de las concentraciones de ambos sitios activos:

$$\frac{SAT}{SBT} = \frac{0.95 \text{ meq/g}}{0.46 \text{ meq/g}} = 2.07$$

Con los datos anteriores y repitiendo este paso para las demás FCA se obtiene la TABLA IV.

TABLA IV

RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE RELACIÓN ENTRE CAPACIDAD DE ADSORCIÓN Y SITIOS ACTIVOS

Tipo de FCA	Sitios activos, (meq/g)					Capacidad a $C_e = 200 \text{ mg/L}$, usando el modelo de RP.				SAT/SBT	$\frac{q_e \text{ Zn(II)}}{q_e \text{ Ni(II)}}$ (meq/g)/(meq/g)
	Ácidos				SBT	$q_e \text{ Ni(II)}$		$q_e \text{ Zn(II)}$			
	C	L	F	SAT		(mg/g)	(meq/g)	(mg/g)	(meq/g)		
<i>AW1104 - 0%</i>	0.400	0.340	0.385	1.125	0.320	11.244	0.383	12.146	0.371	3.52	0.969
<i>AW1104 - 7.5%</i>	0.852	0.109	0.780	1.741	0.295	26.487	0.903	27.294	0.835	5.90	0.925
<i>AW1104 - 15%</i>	0.500	0.420	0.630	1.550	0.320	19.877	0.677	25.496	0.780	4.84	1.151
<i>AW1104 - 0% (2)</i>	0.408	0.232	0.611	1.251	0.201	15.570	0.531	18.472	0.565	6.22	1.065
<i>AW1104 - 7.5% (2)</i>	0.555	0.290	0.818	1.663	0.273	19.545	0.666	23.139	0.708	6.09	1.062
<i>AW1104 - 15% (2)</i>	0.596	0.332	0.900	1.828	0.280	25.872	0.882	24.425	0.747	6.53	0.847
<i>ACN-211-15</i>	0.340	0.140	0.470	0.950	0.460	4.619	0.157	14.224	0.435	2.07	2.764
<i>ACN-211-15 - 15%</i>	0.600	0.400	0.600	1.600	0.300	19.790	0.674	23.140	0.708	5.33	1.049
<i>ACN-211-10</i>	0.220	0.120	0.100	0.440	0.360	0.446	0.015	2.806	0.086	1.22	5.645
<i>ACN-210-15</i>	0.180	0.080	0.115	0.375	0.460	0.595	0.020	2.634	0.081	0.82	3.971

Donde: C= sitios carboxílicos, L= sitios lactónicos, F= sitios fenólicos, SAT= sitios ácidos totales, SBT= sitios básicos totales

Apéndice G – Datos experimentales y cálculos de las isotermas de desorción.

En la TABLA V se muestran los datos experimentales de las isotermas de desorción así como los porcentajes de desorción para el Ni(II) y Zn(II).

TABLA V

DATOS EXPERIMENTALES DE LAS ISOTERMAS DE DESORCIÓN

Ni(II)								
Adsorción			Desorción					
<i>C_i</i>	<i>C_e</i>	<i>q_{ads}</i>	<i>pH=4</i>			<i>pH=6</i>		
			<i>C_e'</i>	<i>q_{des}</i>	% <i>Des.</i>	<i>C_e'</i>	<i>q_{des}</i>	% <i>Des.</i>
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	
30.21	0.01	4.03	3.62	0.48	11.99	*	*	*
58.14	0.76	7.65	*	*	*	0.45	0.06	0.78
88.34	10.72	10.35	25.85	3.45	33.30	*	*	*
119.43	26.91	12.34	*	*	*	6.06	0.81	6.55
160.00	60.12	13.32	33.69	4.49	33.73	*	*	*
198.94	99.91	13.20	*	*	*	8.44	1.13	8.52
255.42	150.42	14.00	41.38	5.52	39.41	*	*	*
Zn(II)								
Adsorción			Desorción					
<i>C_i</i>	<i>C_e</i>	<i>q_{ads}</i>	<i>pH=4</i>			<i>pH=6</i>		
			<i>C_e'</i>	<i>q_{des}</i>	% <i>Des.</i>	<i>C_e'</i>	<i>q_{des}</i>	% <i>Des.</i>
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	
29.55	0.27	3.90	5.51	0.73	18.82	*	*	*
56.82	1.19	7.42	*	*	*	0.47	0.06	0.81
115.83	17.38	13.13	39.46	5.26	40.08	*	*	*
260.00	111.35	19.82	58.45	7.79	39.32	*	*	*
293.10	128.34	21.97	*	*	*	12.06	1.61	7.32
352.96	188.91	21.87	69.98	9.33	42.66	*	*	*
384.05	207.33	23.56	*	*	*	14.17	1.89	8.02
480.86	290.10	25.43	71.47	9.53	37.47	*	*	*

* Valores no calculados en esta isoterma de desorción.

Cálculos de los porcentajes de desorción.

$$q_{ads-1} = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} = \frac{(115.83 - 17.38)mg / L * 0.04L}{0.3g}$$

$$q_{ads-1} = 13.13mg / g$$

$$q_{ads-2} = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} = \frac{(56.82 - 1.19)mg / L * 0.04L}{0.3g}$$

$$q_{ads-2} = 7.42mg / g$$

El experimento de adsorción 1 (q_{ads-1}) fue desorbido a pH=4, mientras que el experimento 2 (q_{ads-2}) fue desorbido a pH=6.

$$q_{des-pH=4} = \frac{abs(C'_i - C'_e) \cdot V}{m} = \frac{abs(0 - 39.46)mg / L * 0.04L}{0.3g}$$

$$q_{des-pH=4} = 5.26mg / g$$

$$q_{des-pH=6} = \frac{abs(C'_i - C'_e) \cdot V}{m} = \frac{abs(0 - 0.47)mg / L * 0.04L}{0.3g}$$

$$q_{des-pH=6} = 0.06mg / g$$

El porcentaje de desorción a pH 4 y 6 se calcula como sigue:

$$\%Des_{pH=4} = \frac{q_{des-pH=4}}{q_{ads-1}} * 100 = \frac{5.26mg / g}{13.13mg / g} * 100$$

$$\%Des_{pH=4} = 40.1\%$$

$$\%Des_{pH=6} = \frac{q_{des-pH=6}}{q_{ads-2}} * 100 = \frac{0.06mg / g}{7.42mg / g} * 100$$

$$\%Des_{pH=6} = 0.81\%$$

Por último, las gráficas de adsorción-desorción se construyen graficando la isoterma de adsorción con los experimentos de desorción a pH 4 y 6.

Apéndice H – Datos experimentales de los diseños de experimentos.

TABLA VI (a)

DATOS EXPERIMENTALES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS DEL Ni²⁺

# de estándar	Factor Codificado			Factor Real			Variable de respuesta, q (mg/g)					
	A	B	C	% ox.	pH	T	réplica 1		réplica 2		réplica 3	
1	-	-	-	0	4	15	7.55	(10)*	8.71	(5)*	8.09	(23)*
2	+	-	-	15	4	15	13.03	(16)*	13.57	(21)*	13.89	(27)*
3	-	+	-	0	6	15	14.09	(11)*	13.37	(33)*	14.98	(28)*
4	+	+	-	15	6	15	23.99	(30)*	23.29	(17)*	24.24	(13)*
5	-	-	+	0	4	35	4.33	(36)*	4.47	(20)*	4.17	(7)*
6	+	-	+	15	4	35	12.46	(12)*	12.58	(25)*	13.07	(31)*
7	-	+	+	0	6	35	6.67	(19)*	6.69	(15)*	6.71	(2)*
8	+	+	+	15	6	35	22.55	(18)*	22.06	(26)*	21.21	(4)*
9	+	±	±	15	5	25	11.17	(1)*				
10	-	±	±	0	5	25	16.35	(9)*				
11	±	+	±	7.5	6	25	11.41	(6)*				
12	±	-	±	7.5	4	25	17.49	(14)*				
13	±	±	-	7.5	5	15	14.67	(22)*				
14	±	±	+	7.5	5	35	15.95	(8)*				
15	±	±	±	7.5	5	25	15.03	(35)*	15.67	(3)*	16.43	(34)*
							16.36	(32)*	16.36	(24)*	15.52	(29)*

* Los valores entre paréntesis indican el orden en el que se corrieron las pruebas.

TABLA VI (b)

DATOS EXPERIMENTALES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS DEL Zn²⁺.

# de estándar	Factor Codificado			Factor Real			Variable de respuesta, q (mg/g)					
	A	B	C	% ox.	pH	T	réplica 1		réplica 2		réplica 3	
1	-	-	-	0	4	15	5.80	(10)*	6.41	(5)*	6.67	(23)*
2	+	-	-	15	4	15	13.51	(16)*	12.34	(21)*	13.24	(27)*
3	-	+	-	0	6	15	13.96	(11)*	12.20	(33)*	14.42	(28)*
4	+	+	-	15	6	15	23.62	(30)*	22.77	(17)*	23.64	(13)*
5	-	-	+	0	4	35	6.07	(36)*	5.91	(20)*	5.57	(7)*
6	+	-	+	15	4	35	11.38	(12)*	12.32	(25)*	11.91	(31)*
7	-	+	+	0	6	35	17.21	(19)*	16.91	(15)*	15.90	(2)*
8	+	+	+	15	6	35	24.21	(18)*	23.79	(26)*	24.00	(4)*
9	+	±	±	15	5	25	11.63	(1)*				
10	-	±	±	0	5	25	19.43	(9)*				
11	±	+	±	7.5	6	25	11.86	(6)*				
12	±	-	±	7.5	4	25	20.26	(14)*				
13	±	±	-	7.5	5	15	14.16	(22)*				
14	±	±	+	7.5	5	35	15.40	(8)*				
15	±	±	±	7.5	5	25	15.31	(35)*	14.14	(3)*	14.10	(34)*
							14.67	(32)*	15.78	(24)*	16.12	(29)*

* Los valores entre paréntesis indican el orden en el que se corrieron las pruebas.

**Apéndice I – Datos experimentales de los experimentos de
adsorción competitiva.**

TABLA VII (a)

DATOS EXPERIMENTALES DEL SISTEMA COMPETITIVO Ni²⁺-Zn²⁺

SISTEMA Ni²⁺-Zn²⁺							
pH=6, T=25°C, AW1104 15% (2)							
CONCENTRACIÓN TEÓRICA (meq/L)		CONCENTRACIÓN REAL				q (meq/g)	
		INICIAL (meq/L)		FINAL (meq/L)			
Ni ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	1.835	0.000	1.831	0.000	0.005	0.000	0.243
0.000	6.116	0.000	6.182	0.000	1.347	0.000	0.645
0.000	9.174	0.000	9.165	0.000	3.450	0.000	0.762
0.000	12.232	0.000	12.195	0.000	6.363	0.000	0.778
2.045	0.000	1.994	0.000	0.004	0.000	0.265	0.000
4.089	0.000	4.049	0.000	0.070	0.000	0.530	0.000
5.452	0.000	5.388	0.000	0.591	0.000	0.640	0.000
6.815	0.000	6.768	0.000	1.357	0.000	0.721	0.000
8.860	0.000	8.822	0.000	2.647	0.000	0.823	0.000
2.045	1.835	1.991	1.802	0.055	0.079	0.258	0.230
2.045	6.116	2.005	6.092	0.406	2.062	0.213	0.537
2.045	9.174	2.036	9.107	0.550	4.218	0.198	0.652
2.045	12.232	2.046	12.152	0.744	6.955	0.174	0.693
2.045	15.291	2.059	15.376	0.861	9.794	0.160	0.744
4.089	1.835	4.057	1.979	1.033	0.640	0.403	0.179
4.089	6.116	4.134	6.057	1.435	2.898	0.360	0.421
4.089	9.174	4.084	9.101	1.691	5.204	0.319	0.520
4.089	12.232	4.068	12.207	1.875	7.516	0.292	0.626
4.089	15.291	4.099	15.202	2.116	10.261	0.264	0.659
5.452	1.835	5.458	2.044	2.277	0.890	0.424	0.154
5.452	6.116	5.460	6.033	2.338	3.287	0.416	0.366
5.452	9.174	5.479	9.105	2.645	5.629	0.378	0.463
5.452	12.232	5.520	12.288	2.835	7.858	0.358	0.591
5.452	15.291	5.511	15.280	3.004	10.623	0.334	0.621
6.815	1.835	6.795	1.976	3.014	0.868	0.504	0.148
6.815	6.116	6.775	6.085	3.670	3.671	0.414	0.322
6.815	9.174	6.811	9.098	4.339	6.438	0.330	0.355
6.815	12.232	6.830	12.198	4.338	8.831	0.332	0.449
6.815	15.291	6.881	15.270	4.848	12.027	0.271	0.432
8.860	1.835	8.873	1.938	5.881	1.190	0.399	0.100
8.860	6.116	8.911	6.056	6.181	4.343	0.364	0.228
8.860	9.174	8.874	9.048	5.493	6.268	0.451	0.371
8.860	12.232	9.028	12.169	6.767	9.843	0.302	0.310
8.860	15.291	9.012	15.196	5.631	11.067	0.451	0.550

TABLA VII (b)

DATOS EXPERIMENTALES DEL SISTEMA COMPETITIVO Pb²⁺-Ni²⁺

SISTEMA Pb ²⁺ -Ni ²⁺							
pH=4, T=25°C, AW1104 15% (2)							
CONCENTRACIÓN TEÓRICA (meq/L)		CONCENTRACIÓN REAL				q (meq/g)	
Pb ²⁺	Ni ²⁺	INICIAL (meq/L)	FINAL (meq/L)	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	1.022	0.000	1.008	0.000	0.040	0.000	0.129
0.000	2.045	0.000	2.046	0.000	0.198	0.000	0.246
0.000	3.067	0.000	3.053	0.000	0.698	0.000	0.314
0.000	4.089	0.000	4.030	0.000	1.488	0.000	0.339
0.000	5.452	0.000	5.442	0.000	2.565	0.000	0.384
0.000	6.815	0.000	6.878	0.000	3.702	0.000	0.424
0.290	0.000	0.288	0.000	0.003	0.000	0.038	0.000
0.579	0.000	0.793	0.000	0.003	0.000	0.105	0.000
1.158	0.000	1.407	0.000	0.004	0.000	0.187	0.000
1.931	0.000	2.160	0.000	0.028	0.000	0.284	0.000
2.510	0.000	2.696	0.000	0.073	0.000	0.350	0.000
2.896	0.000	3.042	0.000	0.310	0.000	0.364	0.000
3.861	0.000	5.094	0.000	1.428	0.000	0.489	0.000
0.579	2.045	0.561	2.031	0.007	0.594	0.074	0.192
0.579	4.089	0.564	4.074	0.010	1.983	0.074	0.279
0.579	5.452	0.567	5.469	0.012	3.082	0.074	0.318
0.579	6.815	0.580	6.933	0.015	4.229	0.075	0.361
0.579	8.860	0.569	9.102	0.015	6.101	0.074	0.400
0.965	2.045	0.959	2.131	0.027	0.724	0.124	0.188
0.965	4.089	0.960	4.131	0.030	2.031	0.124	0.280
0.965	5.452	0.958	-*	0.107	4.209	0.114	-
0.965	6.815	0.958	7.019	0.056	4.671	0.120	0.313
0.965	8.860	0.951	-*	0.206	7.985	0.099	-
1.931	2.045	1.903	2.092	0.394	1.383	0.201	0.094
1.931	4.089	1.902	4.104	0.302	2.796	0.213	0.174
1.931	5.452	1.894	5.581	0.224	3.762	0.223	0.242
1.931	6.815	1.900	-*	0.250	6.653	0.220	-
1.931	8.860	1.885	-*	0.397	5.346	0.198	-
2.896	2.045	2.849	2.149	0.479	1.099	0.316	0.140
2.896	4.089	2.875	4.095	0.649	2.751	0.297	0.179
2.896	5.452	2.915	5.479	0.628	3.790	0.305	0.225
2.896	6.815	2.891	6.930	0.689	5.064	0.294	0.249
2.896	8.860	2.866	9.097	0.720	7.080	0.286	0.269
3.861	2.045	3.894	2.148	1.102	1.273	0.372	0.117
3.861	4.089	3.825	4.112	0.884	2.542	0.392	0.209
3.861	5.452	3.885	5.579	0.855	3.632	0.404	0.260
3.861	6.815	3.857	6.926	0.961	4.889	0.386	0.271
3.861	8.860	3.820	9.027	1.026	6.870	0.372	0.288

*Valores no determinados por falta en la cantidad de muestra inicial.