



**Adsorción de Cobre (II) usando residuos de la molienda de coque metalúrgico**

Luis Esteban Vásquez Castañeda

Trabajo de investigación para optar al título de Ingeniero Químico

Asesoras

Adriana Marcela Osorio Correa, Doctor (PhD)

Laura Colorado Arango, Ingeniera Química

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería Química

Medellín, Antioquia, Colombia

2021

Cita	Vásquez Castañeda [1]
<b>Referencia</b> Estilo IEEE (2020)	[1] L.E. Vásquez Castañeda, “Adsorción de Cobre (II) usando residuos de la molienda de coque metalúrgico”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2021.



Grupo de Investigación Procesos Físicoquímicos Aplicados (PFA).

Sede de Investigación Universitaria (SIU).



**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

**Rector:** John Jairo Arboleda Céspedes.

**Decano/Director:** Jesús Francisco Vargas Bonilla.

**Jefe departamento:** Lina María Gonzáles Rodríguez.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

## **Agradecimientos**

Agradecemos a la Universidad de Antioquia por la formación profesional, personal y ética, además de ser un segundo hogar durante mi estadía.

A mi asesora la profesora Adriana Osorio por darme la oportunidad de participar en este importante y retador proyecto de investigación, por siempre creer en mis capacidades y brindarme conocimiento y el amor por la ingeniería química.

A Laura Colorado por ofrecerme constantemente su ayuda y conocimiento, para la realización del presente proyecto, además de su amabilidad.

Al grupo de Procesos Físicoquímicos Aplicados – PFA y todos sus miembros, por brindarme el espacio y los equipos de trabajo, además de ofrecerme constante asesoría y colaboración durante mi estadía.

Agradecerle igualmente al profesor Jairo Alexander Quintero Gutiérrez por brindarme asesoría continua durante el proyecto.

## CONTENIDO

RESUMEN.....	9
I. INTRODUCCIÓN .....	11
II. OBJETIVOS .....	12
III. MARCO TEÓRICO .....	13
3.1) Coque metalúrgico .....	13
3.2) Activación química .....	15
3.3) Teoría de adsorción.....	15
3.3.1) Procesos de adsorción.....	16
3.3.2) Tipos de adsorción.....	17
3.3.2.1) Adsorción Física .....	17
3.3.2.2) Adsorción Química .....	17
3.3.3) Adsorción por lotes.....	18
3.3.4) Factores que influyen en la adsorción .....	18
3.3.5) Modelos de equilibrio de adsorción.....	19
3.3.6) Cinética de adsorción.....	20
3.3.6.1) Modelo de Lagergren Pseudo primer orden.....	20
3.3.6.2) Modelo de Ho Pseudo segundo orden .....	21
3.3.6.3) Modelo de Elovich.....	21
3.3.6.4) Modelo difusión intraparticula.....	22
3.3.7) Isotermas de adsorción .....	23
3.3.7.1) Modelo lineal .....	24

3.3.7.3) Modelo de Freundlich .....	25
3.3.7.4) Modelo de Temkin.....	26
3.4) Equilibrio de complejos .....	26
3.5) Agentes acomplejantes.....	26
3.6) Espectrofotometría ultravioleta–visible .....	27
3.7) microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	27
3.8) Colorimetría .....	27
3.9) Punto de carga cero (PCC).....	28
3.10) Estudios previos de procesos de adsorción con coque.....	28
IV. METODOLOGÍA .....	31
4.1) Preparación de muestras.....	31
4.2) Proceso de activación química.....	31
4.3) Preparación del punto de carga cero (PCC) .....	34
4.4) Caracterización del material.....	34
4.5) Preparación de solución estándar para análisis de UV visible.....	36
4.6) Determinación de condiciones de operación. ....	41
4.6.1) Pruebas de adsorción .....	42
4.6.2) Diseño de experimentos.....	43
4.7) Experimentación de la cinética de adsorción.....	44
4.8) Experimentación de las isotermas de adsorción .....	45
V. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	45
5.1) resultados del punto de carga cero (PCC).....	45
5.1) Resultados de la caracterización del material. ....	46
5.1.1) Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	46
5.1.2) Área superficial.....	47

5.1.3) Análisis SEM.....	47
5.2) Determinación de condiciones de operación. ....	49
5.2.1) Coeficientes de regresión para la adsorción .....	54
5.2.2) Análisis de los efectos del pH.....	55
5.3) Resultados de la cinética de adsorción.....	56
5.4) Resultados de las isothermas de adsorción .....	61
VI. CONCLUSIONES .....	63
VII. RECOMENDACIONES.....	64
VII. REFERENCIAS .....	65

#### LISTA DE TABLAS

TABLA I ESTUDIOS PREVIOS DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN .....	29
TABLA II ESTUDIOS PREVIOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN .....	30
TABLA III DATOS PARA LA ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL MÉTODO ESPECTROFOTÓMETRO .....	39
TABLA IV DISEÑO DE EXPERIMENTO CENTRAL COMPUESTO.....	43
TABLA V CARACTERIZACIÓN DEL COQUE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA.....	46
TABLA VI ÁREA SUPERFICIAL DE DIFERENTES CARBONES .....	47
TABLA VII RESULTADOS DE LOS PORCENTAJES DE ADSORCIÓN EN EL DISEÑO DE EXPERIMENTO.....	49
TABLA VIII ANÁLISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS .....	52
TABLA IX COEFICIENTES DEL MODELO DE REGRESIÓN.....	55
TABLA X PARÁMETROS DE LOS MODELOS CINÉTICOS.....	60
TABLA XI PARÁMETROS DE LOS DIFERENTES MODELOS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	62

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 Adsorción de una molécula de adsorbato sobre la superficie interna de un adsorbente [14]. .....	16
Fig. 2 representación de adsorción física [16].....	17
Fig. 3 Representación de adsorción química [16].....	18
Fig. 4 Algunos tipos comunes de isotermas de adsorción [15].....	23
Fig. 5 Reacción entre el amoniaco y el cobre(II) [27].....	28
Fig. 6. Plancha de calentamiento con agitación magnética marca CORNING.....	32
Fig. 7 horno marca Yamato.....	32
Fig. 8 mufla de marca Terrígeno.....	33
Fig. 9 Coque activado.....	34
Fig. 10 Equipo VacPrep 061 de la marca Micromeritics.....	35
Fig. 11 Analizador micromeritics Gemini VII para el área superficial.....	36
Fig. 12 Soluciones para la curva de calibración.....	38
Fig. 13 Uv-visible marca Thermo-Evolution 600.....	40
Fig. 14 Curva de calibración en VISIONpro.....	41
Fig. 15 Resultado del punto de carga cero.....	45
Fig. 16 Análisis elemental por EDS del coque activado vs coque sin activar.....	47
Fig. 17.(SEM) Coque Activado vs Coque sin Activar -100 $\mu$ m.....	48
Fig. 18 (SEM) Coque Activado vs Coque sin Activar -10 $\mu$ m.....	48
Fig. 19.(SEM) Coque Activado vs Coque sin Activar -1 $\mu$ m.....	49
Fig. 20 Diagrama de Pareto estandarizado para la adsorción.....	53
Fig. 21 Grafica de efectos principales para la adsorción.....	53
Fig. 22 Contornos de la superficie de respuesta estimada.....	54
Fig. 23 Cambio de color en la solución a diferente pH.....	56

Fig. 24 Capacidad de adsorción del adsorbente vs concentración de adsorbato en el tiempo .....	57
Fig. 25 Experimentos de la cinética de adsorción .....	57
Fig. 26 Modelo de Pseudo primer orden .....	58
Fig. 27 Modelo de Pseudo Segundo orden .....	58
Fig. 28 Modelo de Elovich .....	59
Fig. 29 Modelo intraparticula .....	59
Fig. 30 Isotermas de adsorción .....	61



## RESUMEN

En este proyecto se utilizaron residuos de la molienda de coque metalúrgico con tamaños aproximados de 45  $\mu\text{m}$  para cuantificar la capacidad de adsorción de iones Cu (II), empleando una solución de nitrato de cobre para ello. La experimentación para la adsorción se desarrolló mediante la activación química del coque utilizando KOH como agente activante en relación 3:1. Este estudio se centró inicialmente en la cinética de adsorción y las isotermas de adsorción en equilibrio, se estudiaron además los efectos del tiempo de contacto, el pH y la dosis de adsorbente, siendo a pH 8, tiempo de 2,5 horas y una dosis de 0,3 gramos donde se obtiene la máxima adsorción de cobre. Se utilizaron espectrofotometría UV-vis por el método de colorimetría utilizando amoníaco para cuantificar los iones Cu (II) residuales del proceso de adsorción. La cinética de adsorción se ajusta al modelo de Elovich, lo que indica que el proceso de adsorción sería una adsorción química en lugar de física. Para las isotermas de adsorción se utilizaron los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin, siendo el modelo de Freundlich el que presenta mejor ajuste. Para la caracterización del material se emplearon análisis de área superficial, microscopía electrónica de barrido SEM y análisis elemental EDS para analizar los efectos físicos en la estructura del coque metalúrgico después de su activación química, presentando un incremento en su capacidad de adsorción. La capacidad máxima de adsorción de iones Cu (II) es de 140,8 mg /g a temperatura de 24°C.

***Palabras clave* — Activación química, adsorción, área superficial, cinética, coque metalúrgico, espectrofotometría, Isotermas.**

## ABSTRACT

In this project, metallurgical coke grinding residues with sizes of approximately 38  $\mu\text{m}$  were used to quantify the adsorption capacity of Cu (II) ions, using a copper nitrate solution for this. The experimentation for adsorption was carried out by means of the chemical activation of the coke using KOH as activating agent in a 3: 1 ratio. This study initially focused on adsorption kinetics and adsorption isotherms in equilibrium, the effects of contact time, pH and adsorbent dose were also studied, being at pH 8, time of 2.5 hours and a dose of 0.3 grams where the maximum copper adsorption is obtained. UV-vis spectrophotometry was used by the colorimetry method using ammonia to quantify the residual Cu (II) ions from the adsorption process. The adsorption kinetics conforms to the Elovich model, indicating that the adsorption process would be chemical rather than physical adsorption. For the adsorption isotherms, the Langmuir, Freundlich and Temkin models were used, the Freundlich model being the one with the best fit. For the characterization of the material, surface area analysis, SEM scanning electron microscopy and EDS elemental analysis were used to analyze the physical effects on the structure of metallurgical coke after its chemical activation, showing an increase in its adsorption capacity. The maximum adsorption capacity for Cu (II) ions is 140.8 mg / g at a temperature of 24 ° C.

***Keywords*** — **Chemical activation, adsorption, surface area, kinetics, metallurgical coke, spectrophotometry, isotherms.**

## I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una creciente demanda en la mitigación de residuos contaminantes provenientes de las plantas siderúrgicas. Las emisiones en la industria de los minerales proceden principalmente de las operaciones de manejo de materiales donde la molienda sigue siendo la principal operación para liberar los minerales deseados de sus impurezas [1], siendo estas las que generan alta cantidad de material particulado aéreo procedentes de la producción de coque metalúrgico, teniendo este un impacto en los componentes atmosféricos por modificaciones de las condiciones meso y micro climáticas y la alteración de la calidad del aire por material particulado, afectando potencialmente los ecosistemas acuáticos: lenticos (aguas quietas) y lóticos (fluviales), debido al aumento en la concentración de partículas en suspensión producido por manejo inadecuado de residuos[2].

Por otra parte, la contaminación del agua debida a la presencia de metales pesados como cadmio, cobalto, cobre, níquel, cromo y plomo puede deberse a diferentes actividades humanas, como la minería y los residuos industriales causada principalmente por las industrias de papel y celulosa además de obras de ingeniería básica, como refinación de petróleo, acerías y minería metalúrgica[3]. Siendo en estas dos últimas (acerías y minería metalúrgica) donde se busca una integración tecnológica que resuelva las dos problemáticas anteriormente mencionadas, como son los residuos de material particulado proveniente del coque y la contaminación de agua por parte de metales pesados.

Actualmente se han utilizado diversas técnicas para la eliminación de iones de metales pesados del agua, como la precipitación, el intercambio iónico, la filtración por membranas y la adsorción. Recientemente, muchos informes muestran la técnica de adsorción como una excelente opción para eliminar metales pesados en el agua tomando en cuenta su bajo costo y el impacto efectivo[4].

La adsorción es una técnica comúnmente utilizada para eliminar los compuestos orgánicos en el suelo y agua; lo que implica la separación de sustancias de una fase a la superficie de otra.

Sin dejar de lado su importancia tecnológica, ambiental y biológica debido a que este fenómeno involucra procesos importantes y de gran utilidad, para aplicaciones prácticas en la industria y la protección del medio ambiente[5],[6].

Esta tecnología se ha venido aplicando en el uso de coque como materia prima en procesos de adsorción debido a sus propiedades, además de un creciente interés de investigación en encontrar precursores del carbón para procesos de activación química que reduzcan los costos de producción y aumenten la capacidad de adsorción del carbón activado[6].

## II. OBJETIVOS

### *A. Objetivo general*

Cuantificar la capacidad de adsorción de un subproducto de la molienda del coque metalúrgico, empleando iones de Cu (II) en medio acuoso a través de modelos cinéticos y de adsorción.

### *B. Objetivos específicos*

- Caracterizar un subproducto de la molienda de coque metalúrgico en términos de sus propiedades como partícula individual y como masa de partículas.
- Modificar el subproducto de molienda empleando activación química.
- Evaluar la capacidad de adsorción del coque metalúrgico usando diferentes modelos de equilibrio.
- Encontrar las condiciones de adsorción adecuadas para el aprovechamiento de un subproducto de la molienda de coque metalúrgico mediante modelos cinéticos y de adsorción.

### III. MARCO TEÓRICO

#### **3.1) Coque metalúrgico**

El coque metalúrgico es un material carbonoso, macroporoso, de alta resistencia mecánica que se produce por la carbonización de carbones coquizantes, o mezclas de carbones a una temperatura entre 900 y 1100 °C. Se utiliza para mantener el proceso de producción de hierro en el alto horno el cual se emplea en la fabricación de acero [7].

El coque es el producto de la pirolisis del carbón en ausencia de aire, la cual se refiere a la descomposición química de materia orgánica causada por el calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno. Se obtiene a partir de carbón o mezclas de carbones, de cuyas propiedades fisicoquímicas dependerán las del coque [8]. El carbón mineral generalmente se extrae por un sistema de pozos y galerías subterráneas o en algunos lugares a cielo abierto, se genera luego de la descomposición de la vegetación y otros minerales presentes en la superficie de la tierra, del cual se distinguen diferentes variedades como lignito, antracita, hulla y carbón pardo, los cuales se clasifican de acuerdo con la cantidad de carbono presente [9]. Dentro de la amplia gama de clases de carbones que existen en el mundo, solo aquellos clasificados como carbones bituminosos sirven para producir coque; en términos generales únicamente los carbones que se encuentran dentro del rango entre 0.5% a 2% de reflectancia, aproximadamente, son capaces de reaccionar cuando son calentados y dar lugar al coque; suelen considerarse como buenos carbonos coquizables aquellos cuya reflectancia oscila entre 1.0% y 1.6% [10].

El mecanismo físico de la formación de coque por pirolisis en un horno de subproductos se da de la siguiente forma, se calienta primero la capa de partículas de carbón que se encuentra en contacto con la pared del horno, hasta el punto de que las partículas se vuelven plásticas y exudan alquitrán líquido, vapores de alquitrán, agua y gas. Con el ulterior calentamiento, el alquitrán líquido exudado por nuevas partículas de carbón, algo separadas de la pared del horno, se mezcla

con partículas de carbón y se forma una “veta de alquitrán” en estado plástico, la cual se extiende desde arriba hasta el fondo de la carga y que es, aproximadamente, paralela a la pared del horno. Esta veta de alquitrán es muy mala conductora de calor y abarca la zona de la hulla donde se producen las principales reacciones de carbonización [10].

Además de la vaporización de las fracciones ligeras de alquitrán procedentes del lado de la pared de esta capa, las fracciones no volátiles empiezan por último a descomponerse y forman gases que burbujan a través del material plástico. Estas burbujas son las que dan la estructura alveolar al material plástico de carbón y que se puede observar a simple vista en el coque final [10]. Cada veta de alquitrán plástico se mueve desde las paredes del horno hacia el centro de este a la velocidad normal de 1/2 pulgada/hora. La velocidad combinada de las dos vetas es por consiguiente de unos 25 mm/hora. El coque que se forma por la descomposición térmica de la superficie semiplástica del lado externo de la veta de alquitrán y el residuo contiguo de semicoque, son excelentes conductores de calor y sirven para transferir calor de la pared del horno hacia las vetas de alquitrán hasta cuando estas se juntan [10].

Poco después termina la producción de cantidades importantes de gas y alquitrán, y queda concluida la conversión de la carga de carbón en coque. Al final del periodo de coquización (15 a 20 horas), se cierra la abertura del horno que comunica con el tubo colector de gas. Se quitan las tapas de los huecos de cargue, se remueven las puertas laterales del horno y se dan las condiciones para el empuje del coque. Por el sitio donde sale el coque se coloca una reja metálica hasta un punto que permita caer el material sobre un vagón de apagado que lo lleva rápidamente a una estación de apagado donde mediante un rociado con agua se consigue apagar el coque completamente, finalmente se deja reposar durante 10 a 15 minutos con el fin de enfriar y vaporizar el agua superficial para su posterior transporte a lugar de almacenamiento[10]. El coque destinado a la producción de hierro cumple tres funciones en el alto horno [7]:

1. Como combustible, suministra la energía requerida para las reacciones que tienen lugar en el horno, y para la fusión del metal
2. Como agente reductor, genera por reacción con dióxido de carbono monóxido de carbono, el cual reduce los óxidos de hierro.

3. Como soporte permeable, soporta la presión de la carga y permite el flujo de gases de reacción, escoria y metal fundido.

El coque metalúrgico, es una materia prima esencial para la industria siderúrgica, tanto por el volumen de material involucrado como por su impacto en los costos de producción de hierro para la industria del acero [9].

### **3.2) Activación química**

La activación química se impregna la materia prima con un agente químico y posteriormente es calentada a temperaturas entre 400 y 700°C; en la industria de los carbones activados se prepararán mediante activación química a partir de carbón bituminoso con diferentes reactivos químicos, los más utilizados son:  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$  y  $KOH$  [11].

Debido a las propiedades de deshidrogenación, los reactivos químicos promueven la formación de enlaces cruzados, dando lugar a la formación de una matriz rígida, menos propensos a la pérdida volátil y la contracción de volumen a la carbonización [11].

### **3.3) Teoría de adsorción**

La adsorción es el proceso en el cual los átomos, iones o moléculas de una sustancia (podría ser gas, líquido o sólido disuelto) se adhieren a una superficie del adsorbente. La adsorción es condición necesaria (pero no suficiente) para asegurar una reacción influenciada por la superficie de un sólido, es el resultado de la atracción entre las moléculas de la superficie del sólido (adsorbente) y las del fluido (adsorbato)[12].

Dependiendo del tipo de fase de contacto [13] se considera como un fenómeno superficial mediante el cual una mezcla fluida de múltiples componentes ya sea gas o líquido es atraída a la superficie de un adsorbente sólido y forma adherencias a través de enlaces físicos o químicos; es decir, atracción de materia existente en una fase a la superficie de otra fase (transferencia de masa) y comprende tres pasos.

**Paso 1:** difusión de la capa (difusión externa) también conocido como macrotransporte, es el transporte del adsorbato desde la fase masiva a la superficie externa del adsorbente [14], es decir;

engloba el movimiento por advección y difusión de la materia contaminante a través del fluido hasta alcanzar la interfase líquido –sólido.

**Paso2:** difusión de poros [difusión intrapartícula], que es el transporte del adsorbato desde la superficie externa hacia los poros.

**Paso 3:** reacción de superficie, que es la unión del adsorbato a la superficie interna del adsorbente[14]. En la figura 2.8 se da un ejemplo del proceso de adsorción.

La Fig. 1, ilustra los pasos de adsorción de una molécula de adsorbato en la superficie del adsorbente.

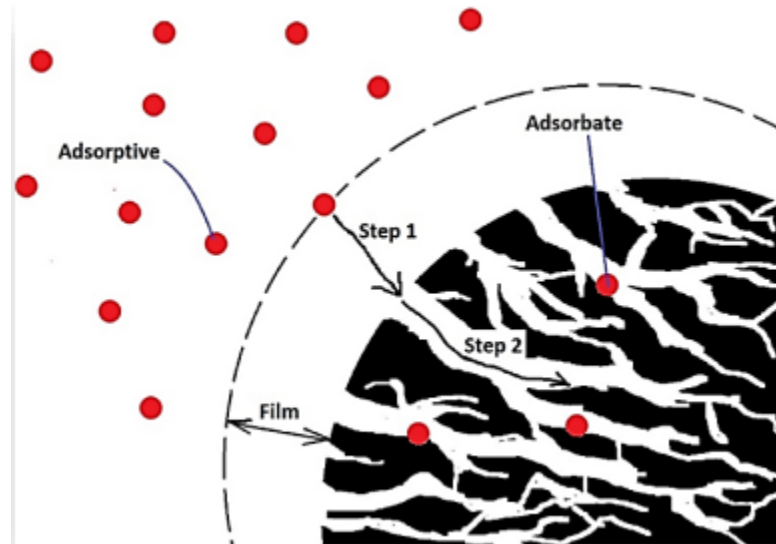


Fig. 1 Adsorción de una molécula de adsorbato sobre la superficie interna de un adsorbente [14].

### 3.3.1) Procesos de adsorción

En los procesos de adsorción, uno o más componentes de una corriente de gas o de líquido se adsorben en la superficie de un sólido y se lleva a cabo una separación. En los procesos comerciales, el adsorbente generalmente tiene la forma de partículas pequeñas en un lecho fijo. El fluido se hace pasar por el lecho y las partículas sólidas adsorben componentes del fluido. Cuando el lecho está casi saturado, el flujo se detiene y el lecho se regenera térmicamente o por otros



métodos, de modo que ocurre una desorción. Así se recupera el material adsorbido (adsorbato) y el adsorbente sólido queda listo para otro ciclo de adsorción [15].

### 3.3.2) Tipos de adsorción

Hay dos tipos de procesos de adsorción: adsorción química y adsorción física [16] como se explica a continuación.

#### 3.3.2.1) Adsorción Física

Conocida como fisisorción se desarrolla si el adsorbato y la capa exterior del adsorbente se integran como consecuencia de la intervención de fuerzas de Van der Waals. Las partículas adsorbidas están integradas de forma débil a la superficie, con temperaturas generadas mínimas, en comparación con la temperatura de vaporización del adsorbato. El incremento del calor reduce mucho la adsorción

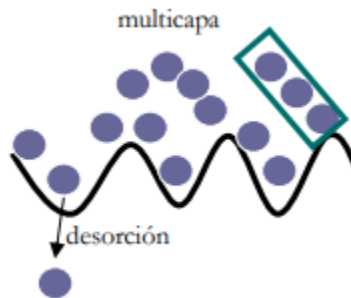


Fig. 2 representación de adsorción física [16]

#### 3.3.2.2) Adsorción Química

Se ocasiona cuando las partículas adsorbidas entran en reacción bajo un principio químico con la capa exterior. Este tipo de adsorción conocido como quimisorción, se destaca por la unión química muy integrada entre el adsorbato y el adsorbente, fuerzas análogas al enlace químico (atracción entre iones opuestos, coordinadas o covalentes) por lo que es más difícil de revertir y

necesita una mayor cantidad de energía para descartar las moléculas adsorbidas respecto a la adsorción física.

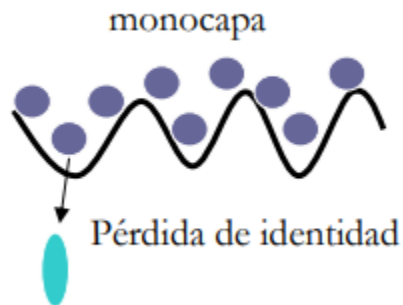


Fig. 3 Representación de adsorción química [16]

### 3.3.3) Adsorción por lotes

La adsorción por lotes se suele usar para adsorber solutos de disoluciones líquidas cuando las cantidades tratadas son pequeñas, como en la industria farmacéutica y en otras. Al igual que en muchos otros procesos, se necesita una relación de equilibrio como las isothermas de Freundlich o de Langmuir y un balance de materia.[15]

### 3.3.4) Factores que influyen en la adsorción

La capacidad de adsorción depende de múltiples factores, tales como el valor de pH, dosificación, concentración del contaminante, tamaño de partícula, temperatura, tiempo de contacto y velocidad de agitación, es decir, de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el proceso y de la naturaleza del contaminante [5].

#### **Características físicas y químicas del adsorbente [5], [12].**

- Área superficial: el grado de adsorción es proporcional al área superficial específica. El área específica puede definirse como la porción del área total que está disponible para la adsorción.
- Tamaño de poro: dependiendo de este factor se pueden atrapar moléculas de menor o mayor tamaño.

- Composición química: la caracterización química de la superficie del material adsorbente permite establecer su capacidad para retener ciertos contaminantes iónicos, en la interfase sólido/líquido.
- Punto de carga cero: se define como el valor del pH en el cual la carga neta total de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es cero (neutra).

**Características fisicoquímicas del adsorbato [12], [17].**

- Estructura molecular: componentes ramificados son menos absorbibles que los lineales
- Masa molar: los compuestos con elevado peso molecular se absorben más fácilmente.
- Polaridad: si la molécula es no polar es mejor adsorbida.
- Solubilidad: baja solubilidad mayor adsorción.
- Ionización: moléculas no disociables son más absorbibles.
- Temperatura: adsorción inversamente proporcional a la temperatura.
- Tiempo de residencia: tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción.
- Concentración: cuanto más alta sea la concentración, más adsorbente se necesitará.

**3.3.5) Modelos de equilibrio de adsorción**

Para el análisis de los datos de adsorción es impórtate tener en cuenta la relación que existe entre la cantidad adsorbida y la cantidad restante en la solución, de esta misma manera la capacidad de adsorción se define como [18].

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{M} \tag{ 1 }$$

Donde:  $q_t$  es la cantidad de iones de Cu (II) adsorbido por unidad en peso de adsorbente sólido en (mg/g).

$C_0$  se define como la concentración inicial de Cu (II) (mg/L)

$C_t$  es la concentración del soluto que permanece en la solución en el equilibrio (mg/L)

V es el volumen de la solución (L)

M es la masa del sólido o adsorbente (g).

El porcentaje de eliminación de cobre divalente Cu (II) que relaciona la concentración de cobre al inicio con la concentración de cobre luego de los distintos tratamientos con coque se calcula usando la ecuación 2.

$$\%adsorción = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

### **3.3.6) Cinética de adsorción**

En la adsorción, como proceso dependiente del tiempo, es necesario conocer su rapidez para el diseño y evaluación de adsorbentes. Para representar los modelos cinéticos de adsorción se emplean dos criterios: la concentración de la solución o la carga en el adsorbente. Generalmente, los modelos de Lagergren de pseudo primer orden, Ho pseudo segundo orden y Elovich han sido comúnmente usados como modelos simplificados en la dinámica de adsorción[18],[19].

#### **3.3.6.1) Modelo de Lagergren Pseudo primer orden**

Este modelo de primer orden se describe matemáticamente por la ecuación 3

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Donde la  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante cinética de adsorción de primer orden y  $q_e$  es la cantidad adsorbida de Cu(II) en el equilibrio (mg/g), donde este parámetro debe ser establecido previamente antes de determinar el ajuste del modelo, considerando al adsorbente inicialmente libre de soluto, es decir, bajo las condiciones de contorno  $t = 0$  con  $q_t = 0$  y  $t = t$  con,  $q_t = q_t$  integrando y linealizando tenemos la ecuación 4 donde es descrito de la siguiente manera[6].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (4)$$

**3.3.6.2) Modelo de Ho Pseudo segundo orden**

Para el modelo de pseudo segundo orden, usualmente se atribuye este modelo al proceso que envuelve un mecanismo de quimiadsorción, en él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados [20] , es de destacar su particularidad para estimar la carga en equilibrio, tal como se muestra en la ecuación 5

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Donde  $K_2$  (g/(mg·min)) es la constante cinética de adsorción de segundo orden, cuya integración bajo las mismas condiciones de contorno, previamente descritas, se representa mediante la ecuación auxiliar 6 y la ecuación 7.

$$h = K_2 q_e^2 \quad (6)$$

Linealizando la ecuación 5 se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

**3.3.6.3) Modelo de Elovich**

El modelo de Elovich, de aplicación general en procesos de quimiadsorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación,

basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea, descrito matemáticamente en la ecuación 8.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (8)$$

Donde  $\alpha$  (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) es la velocidad inicial de adsorción y  $\beta$  está relacionada con la superficie cubierta y energía de activación de quimiadsorción; se representa en la ecuación 9

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\beta \alpha t) \quad (9)$$

Finalmente se expresa matemáticamente con la ecuación 10

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\beta \alpha) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (10)$$

#### **3.3.6.4) Modelo difusión intrapartícula**

El modelo de difusión intrapartícula para determinar la influencia de la difusión intrapartícula en la adsorción de iones Cu (II). La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros de adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea. La tasa de difusión intrapartícula se define como una función del tiempo elevado a 0,5 como se muestra en la ecuación 11.

$$q_t = K_d t^{0,5} + C \quad (11)$$

Dónde  $k_d$  es la constante de velocidad intrapartícula ( $\text{mg /g. min}^{-0,5}$ ) y  $C$  es el intercepto.

### 3.3.7) Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se desarrollaron para modelar el comportamiento de un gas o liquido adsorbido a temperatura constante como función de la presión o la concentración del adsorbato, con la finalidad de generar una tendencia e interpolar o extrapolarla a condiciones en las cuales no es posible realizar las mediciones por razones técnicas o económicas [21]

El equilibrio entre la concentración de un soluto en la fase fluida y su concentración en el sólido se parece un poco a la solubilidad en equilibrio de un gas en un líquido. Los datos se grafican para dar isotermas de adsorción como se muestra en la *Fig. 4*

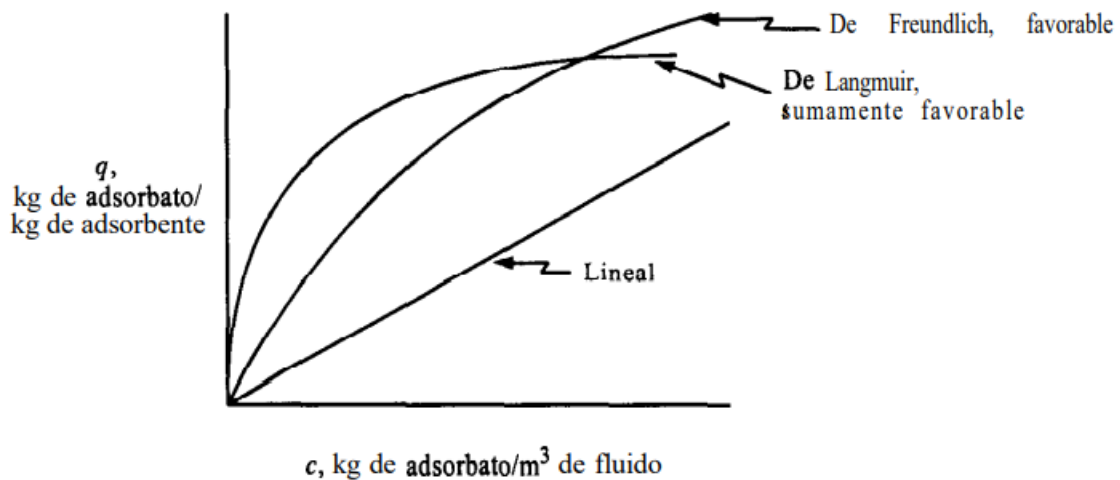


Fig. 4 Algunos tipos comunes de isotermas de adsorción [15]

### 3.3.7.1) *Modelo lineal*

Los datos que siguen una ley lineal se pueden expresar mediante una ecuación parecida a la ley de Henry, como se muestra en la ecuación 12 [15].

$$q = K_d C_t \quad (12)$$

donde  $K_d$  es una constante determinada experimentalmente, en L/mg de adsorbente, La concentración en la fase sólida se expresa como  $q$ , en mg de adsorbato(soluto)/g de adsorbente(sólido), y la concentración fase fluida (gaseosa o líquida) como  $C_t$ , en gramos de adsorbato/Litros de fluido. Esta isoterma lineal no es común, pero en la región diluida se puede usar para aproximar los datos de muchos sistemas.

### 3.3.7.2) *Modelo de Langmuir*

Es un modelo teórico, el cual describe los datos experimentales producidos en el equilibrio en las superficies homogéneas, se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción en la que se considera : a) la superficie del adsorbente presenta sitios energéticos homogéneos , b) solamente una molécula puede ser adsorbida en un sitio y la adsorción sucede en una monocapa, c) no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas[22]. El modelo se representa en la ecuación 13

$$q_e = \frac{q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (13)$$

Transformando la ecuación 13 se obtiene la ecuación 14:



$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{C_e}{q_0} \quad (14)$$

Donde  $q_e$  es la concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g) en el equilibrio ;  $C_e$  es la concentración de soluto en el equilibrio (mg/L) ;  $q_0$  es la máxima cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente para completar la monocapa; capacidad máxima de adsorción (mg/g) y  $K_L$  es la constante de Langmuir que expresa la relación entre las velocidades de adsorción y desorción, relacionada con la afinidad de sitios de unión o energía de adsorción (L/mg).

### 3.3.7.3) Modelo de Freundlich

Es un modelo empírico , que representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas; considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción [22]; el modelo se expresa mediante las ecuaciones 15 y 16.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (15)$$

Linealizando la ecuación anterior se obtiene:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (16)$$

Donde  $K_f$  indica la capacidad de adsorción en la fase de la solución (mg/g), y  $n$  es la medición de la magnitud acumulativa y de la energía asociada con una reacción de adsorción particular.

#### 3.3.7.4) *Modelo de Temkin*

caracterizado por una distribución uniforme de energía de unión, hasta una cierta máxima energía de unión, introduce las constantes cuyos valores dependen del calor de adsorción inicial y supone una disminución lineal del calor de adsorción con el grado de recubrimiento [18] expresada en la ecuación 17

$$q_e = B \ln(AC_e) \quad (17)$$

Transformando la ecuación 17 se obtiene la ecuación 18

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (18)$$

Donde B es una constante que está relacionada con el calor de adsorción y A (L/mg) es la constante de unión en equilibrio correspondiente a la máxima energía de unión.

#### 3.4) *Equilibrio de complejos*

Cuando un ion metálico o de cualquier sustancia se combina con un grupo donador de un par de electrones, el compuesto resultante se conoce como un compuesto complejo o de coordinación[23]

#### 3.5) *Agentes acomplejantes*

Son las moléculas o los iones que rodean a un ion metálico en un complejo. Normalmente son aniones o moléculas polares y tienen un par de electrones de valencia no compartidos como ocurre en H<sub>2</sub>O, X, NH<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, RCN, entre otros [23].

### 3.6) *Espectrofotometría ultravioleta–visible*

El análisis por espectrofotometría visible es empleada en el análisis químico. Para que una sustancia sea activa en el visible debe ser colorida: el que una sustancia tenga color, es debido a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible y transmite otras en una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm. La base de la espectroscopia Visible y Ultravioleta consiste en medir la intensidad del color (o de la radiación absorbida en UV) a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones de concentración conocida (soluciones estándar) que contengan la misma especie absorbente[24].

### 3.7) *microscopia electrónica de barrido (SEM)*

La microscopia electrónica de barrido investiga la estructura interna del material y proporciona información sobre detalles microestructurales que no son familiares a la vista humana[24], similar al escaneo de microscopios confocales pero con una resolución mucho más alta y una profundidad de campo mucho mayor. Una imagen SEM está formada por un haz de electrones enfocado que escanea sobre la superficie de un espécimen la característica más importante de un SEM es la apariencia tridimensional de sus imágenes debido a su gran profundidad de campo[25].

### 3.8) *Colorimetría*

Es la ciencia que estudia la medida de los colores y que desarrolla métodos para cuantificar el color, dada la existencia de una necesidad de estandarizar el color para clasificarlo y reproducirlo[23]

En general, el color de un complejo depende del metal específico, su estado de oxidación y los ligandos unidos al metal. La presencia de una subcapa  $d$  parcialmente llena en el metal es necesaria para que un complejo muestre color. Casi todos los iones de metales de transición tienen una subcapa  $d$  parcialmente llena. Por ejemplo, tanto el  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  como el  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  contienen  $\text{Cu}^{2+}$ , que tiene una configuración electrónica  $3d^9$ . La luz visible se compone de radiación

electromagnética con longitudes de onda que van desde aproximadamente 400 nm hasta 700 nm. La luz blanca contiene todas las longitudes de onda de esta región visible. Esta luz se puede dispersar en un espectro de colores, cada uno de los cuales tiene una gama característica de longitudes de onda [26].

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  absorbe luz principalmente en la región roja del espectro visible (la absorción más intensa es a 680 nm).

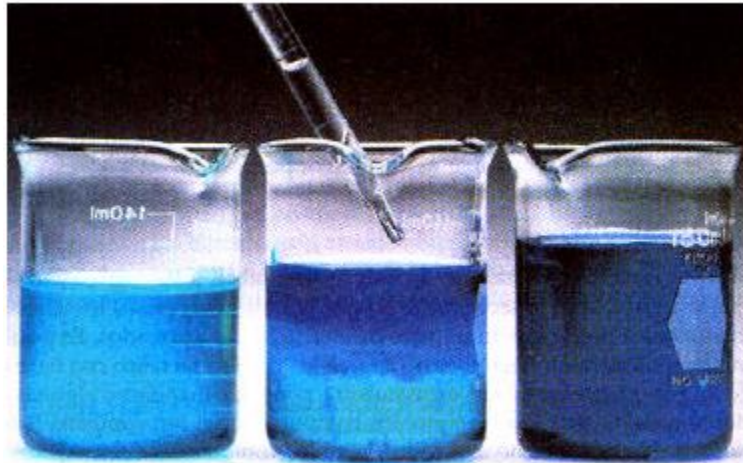


Fig. 5 Reacción entre el amoniac y el cobre(II) [27]

### 3.9) Punto de carga cero (PCC)

El punto de carga cero, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual[28]. En los procesos de Adsorción sirve para señalar el intervalo más adecuado del valor de pH, con el cual se alcanza una remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica.

### 3.10) Estudios previos de procesos de adsorción con coque

Estudios previos, donde analizan propiedades y factores experimentales de diferentes tipos de coque en los procesos de activación química y propiedades de adsorción del material en distintas sustancias se muestran en la **TABLA I** y **TABLA II**.

TABLA I  
ESTUDIOS PREVIOS DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN

<b>Investigador</b>	<b>Año</b>	<b>Medio de activación</b>	<b>Material Adsorbente</b>	<b>Tamaño partícula</b>	<b>Relación Coque/medio activante</b>
<b>Cardona et al</b> [29]	<b>2006</b>	ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Coque de petróleo	El coque se molió hasta que el 95% del total de cada coque activado pasó la malla No. 325.	relaciones de 1:1, 1:6 de coque y ácido fosfórico.
<b>Ignacio et al</b> [5]	<b>2018</b>	ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Coque mineral	Coque(300g) Se trituro sin un tamaño especifico	Una relación 1:1.5 Coque /medio activante
<b>Yuan X, Im SI, Choi SW, Lee et al</b> ,[6]	<b>2019</b>	Hidróxido de potasio (KOH)	Coque de petróleo	Se trituro y molió para obtener partículas de tamaño 180–425 µm	Relación de masa KOH / CP de 3:1

TABLA II  
ESTUDIOS PREVIOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

Investigador	Año	Adsorbato	Temperatura	PH de solución	Tiempo de reacción
<b>S. Cardona</b> <i>Et al</i> [29]	<b>2006</b>	proceso de adsorción de los metales (HgCl <sub>2</sub> y AgNO <sub>3</sub> )	El estudio se realizó a temperatura ambiente	entre 6.5- 3.9	16 horas
<b>Aji MP, Wiguna PA, Karunawan J, Wati AL, Sulhadi S, et al</b> [4]	<b>2017</b>	adsorción de iones de níquel	temperatura de 32°C	7	2 horas
<b>Ignacio et al,</b> [5]	<b>2018</b>	Diésel	temperatura de 21-22°C	5	El experimento se hizo en 48 horas, pero al final se recomienda entre 30min y 2 horas
<b>Yuan X, Im SI, Choi SW, Lee et al,</b> [6]	<b>2019</b>	solución acuosa de iones Cu (II) cloruro de cobre.	Temperatura de 30°C	pH de la solución inicial (2 a 6).	Duración de 120 min como el tiempo de contacto óptimo en este estudio

## IV. METODOLOGÍA

### *4.1) Preparación de muestras*

La preparación de las muestras del material que se utilizó, se recolectaron de los residuos de molienda del coque donde posteriormente se tamizaron para obtener un tamaño promedio a 45µm pasante malla 325 obteniendo así un criterio de clasificación estándar adecuado para el proceso.

### *4.2) Proceso de activación química*

La síntesis de adsorbentes de carbón poroso a partir del coque metalúrgico se basó en la activación química, el proceso realizado se describe a continuación:

1. Se tomaron 100g del coque metalúrgico y se lavó con agua desionizada a 60°C en una plancha de calentamiento con agitación magnética marca **CORNING** como se muestra en la Fig. 6 , para remover impurezas durante 1hora.

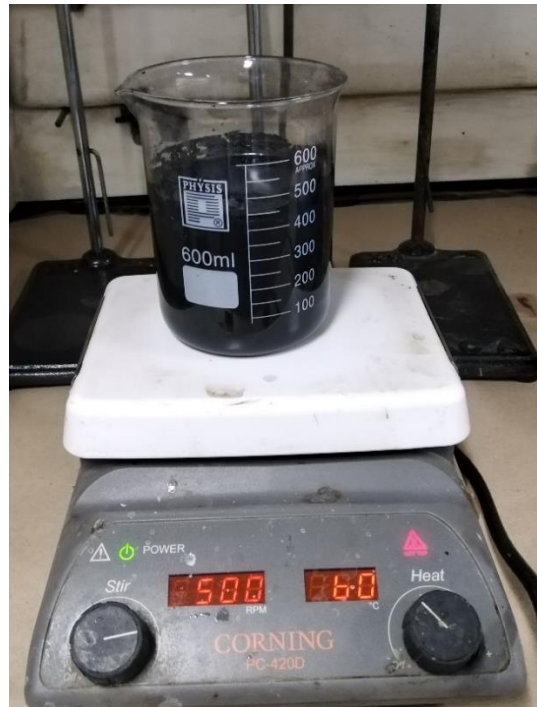


Fig. 6. Plancha de calentamiento con agitación magnética marca CORNING

2. Posteriormente, se filtró y secó en un horno marca **Yamato** Fig. 7 a 110°C para eliminar el agua.



Fig. 7 horno marca Yamato

3. Se precarbonizó el coque lavado y seco a una temperatura de 490°C por 1 hora en una mufla de atmosfera estándar marca **Terrígeno** Fig. 8 para remover material volátil.





Fig. 8 mufla de marca Terrígeno

4. Se hizo la activación química del coque utilizando una solución acuosa de KOH con una relación en peso de 1:3, luego se agitó y calentó a una temperatura de 140°C por un tiempo de 3 horas; posteriormente se dejó reposar por 24 horas para optimizar el proceso de impregnación.
5. Finalmente, el coque activado se filtró el exceso de KOH y se lavó con agua destilada hasta PH neutro, luego se secó en el horno a 110 °C durante 24 h, donde finalmente se obtiene el material para el proceso de adsorción Fig. 9.



Fig. 9 Coque activado

#### ***4.3) Preparación del punto de carga cero (PCC)***

Se definió el valor del pH en el cual la carga neta total de las partículas sobre la superficie del material adsorbente sea cero (neutra), con el fin de obtener el PH adecuado para el proceso de adsorción del material a fin de captar la mayor cantidad de iones de Cu (II) [28].

Para esta experimentación se preparó 50ml de ácido nítrico e hidróxido de sodio al 0,1 Molar, posteriormente se tomaron 50 mL de agua destilada en un beaker de 100 mL, ajustando el pH de cada solución entre 3.0 y 11 unidades, adicionando las cantidades adecuadas de HNO<sub>3</sub> y NaOH previamente preparadas. A estas soluciones se añadió 1g de Coque Activado y transcurridas 24 horas bajo agitación (200rpm) y a temperatura ambiente (24°C) se procedió a medir el valor del pH final.

#### ***4.4) Caracterización del material***

Para la caracterización del coque metalúrgico se utilizaron en el proyecto técnicas especializadas que determinan propiedades fisicoquímicas del material como el área superficial y composición química utilizando métodos como medición de área superficial específica por el método (BET), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Las muestras fueron preparadas en el desgasificador VacPrep 061 de la marca **Micromeritics** durante 12 horas a una temperatura 250°C y en vacío, antes de todas las medidas de adsorción para el área superficial. El equipo se muestra en la Fig. 10.



Fig. 10 Equipo VacPrep 061 de la marca Micromeritics

Para la determinación del área superficial específica, se realizó mediante la adsorción de nitrógeno gaseoso a 77K a diferentes condiciones de presión relativa ( $P/P_0$ ). Las isothermas de adsorción de nitrógeno fueron analizadas empleando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) que sirve como técnica base para el análisis del área superficial mediante isothermas de adsorción de nitrógeno para muestras mesoporosas[19], el equipo utilizado es un analizador marca **Micromeritics Gemini VII** como se muestra en la Fig. 11



Fig. 11 Analizador micromeritics Gemini VII para el área superficial

#### ***4.5) Preparación de solución estándar para análisis de UV visible***

Para el análisis de la concentración de Cu (II) resultante de la adsorción se utilizó la metodología basada en el método de colorimetría, empleando como solvente el amoníaco para la determinación de un modelo matemático que relacione la concentración de cobre divalente en solución, con la absorbancia medida mediante espectrofotometría visible. El color azul-añil del complejo cupro-amónico  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  obtenido por adición de exceso de amoníaco, se utiliza para la identificación del catión. La reacción es poco sensible, aunque suficiente para la identificación del cobre en problemas corrientes.

1. Se Prepararon 100 mL de una solución patrón 0,1M de nitrato de cobre trihidratado  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Cantidad de moles de nitrato de cobre en 100ml de solución:

$$0,1M Cu(NO_3)_2 * \frac{1L}{100ml} = 0,01moles Cu(NO_3)_2 \quad (19)$$

Cantidad de gramos de nitrato de cobre trihidratado puro:

$$01moles Cu(NO_3)_2 * \frac{187,56g Cu(NO_3)_2}{mol} * \frac{241,6g Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O}{187,56gCu(NO_3)_2} = 2,416gCu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O(puro) \quad (20)$$

Cantidad en gramos de nitrato de cobre trihidratado impuro al 98% para preparar la solución patrón a 0,1M se calculó de la siguiente manera:

$$\frac{2,416gCu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O(puro)}{0,98103} = 2,46gCu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O(impuro) \quad (21)$$

2. Posteriormente se preparó un blanco con 10 ml de amoníaco al 25 %, aforando a 50 ml con agua destilada.

Moles de amoniaco necesarios para obtener el complejo cupro-amonio:

$$0,01moles Cu(NO_3)_2 * \frac{4NH_3}{1mol Cu(NO_3)_2} = 0,04mol NH_3 \quad (22)$$

Moles de amoniaco adicionados con densidad de 0.9 g/mL al 25%:

$$10ml sln = \frac{0,9g sln}{ml sln} * \frac{25g NH_4OH}{100g sln} * \frac{1mol NH_4OH}{35g NH_4OH} * \frac{1mol NH_3}{1mol NH_4OH} = 0,06molNH_3 \quad (23)$$

Moles de amoniaco en exceso para asegurar la formación del complejo cupro-amonio:

$$0,06 - 0,04 = 0,02mol NH_3 \quad (24)$$

3. Luego se prepararon 8 soluciones con 10 ml de amoníaco al 25 %, utilizando 1, 2 ,5,7,10,12 ,15 y 20 ml de la solución patrón preparada y aforar cada solución a 50 ml con agua desionizada como se muestra en la **Fig. 12** las concentraciones se muestran en la **TABLA III**.

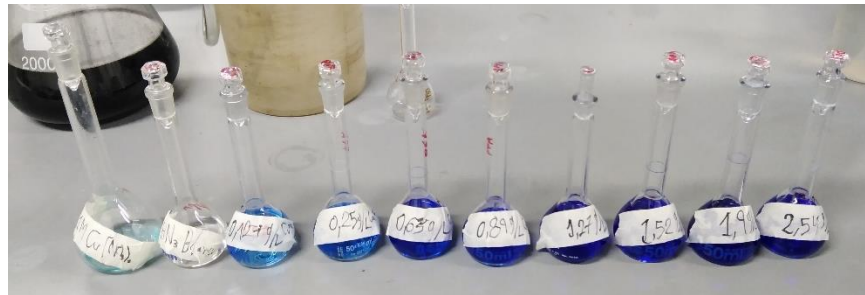


Fig. 12 Soluciones para la curva de calibración



$$V_1C_1 = V_2C_2 \quad (26)$$

Donde:

$V_1$ = Es el volumen a adicionar de la solución patrón

$V_2$ =Es el volumen de aforado de 50ml

$C_1$ =Es la concentración de la solución patrón (g/L)

$C_2$ =Es la concentración inicial teórica de la dilución con respecto al cobre (g/L)

TABLA III  
 DATOS PARA LA ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DEL MÉTODO  
 ESPECTROFOTÓMETRO

Concentración Molar de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	ml usados de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	de Moles de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	ml de Hidróxido de amonio	mg/L de $\text{Cu}(\text{II})$
0,1	1	0,0001	10	0,127
0,1	2	0,0002	10	0,25
0,1	5	0,0005	10	0,63
0,1	7	0,0007	10	0,89
0,1	10	0,0010	10	1,27
0,1	12	0,0012	10	1,52
0,1	15	0,0015	10	1,9
0,1	20	0,0020	10	2,54

4. Se eligió la longitud de onda a utilizar en el espectrofotómetro Uv visible marca **Thermo-Evolution 600**, en este caso para el CU (II) fue de 680nm *Fig. 13*.

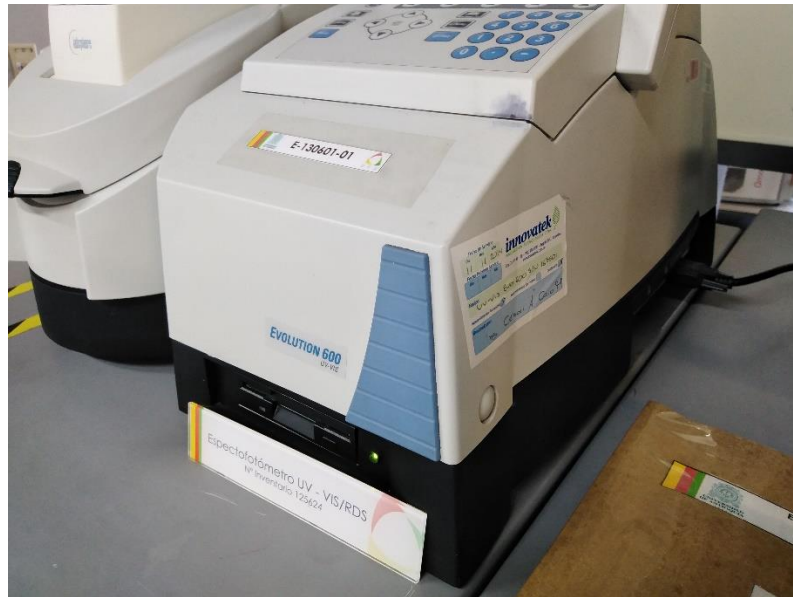


Fig. 13 Uv-visible marca Thermo-Evolution 600

5. Luego midió la absorbancia de cada solución, para esto se utilizó el software **VISIONpro**.
6. Finalmente procedió a realizar la recta de calibrado a partir de las diferentes soluciones preparadas, el resultado obtenido se muestra en la **Fig. 14**



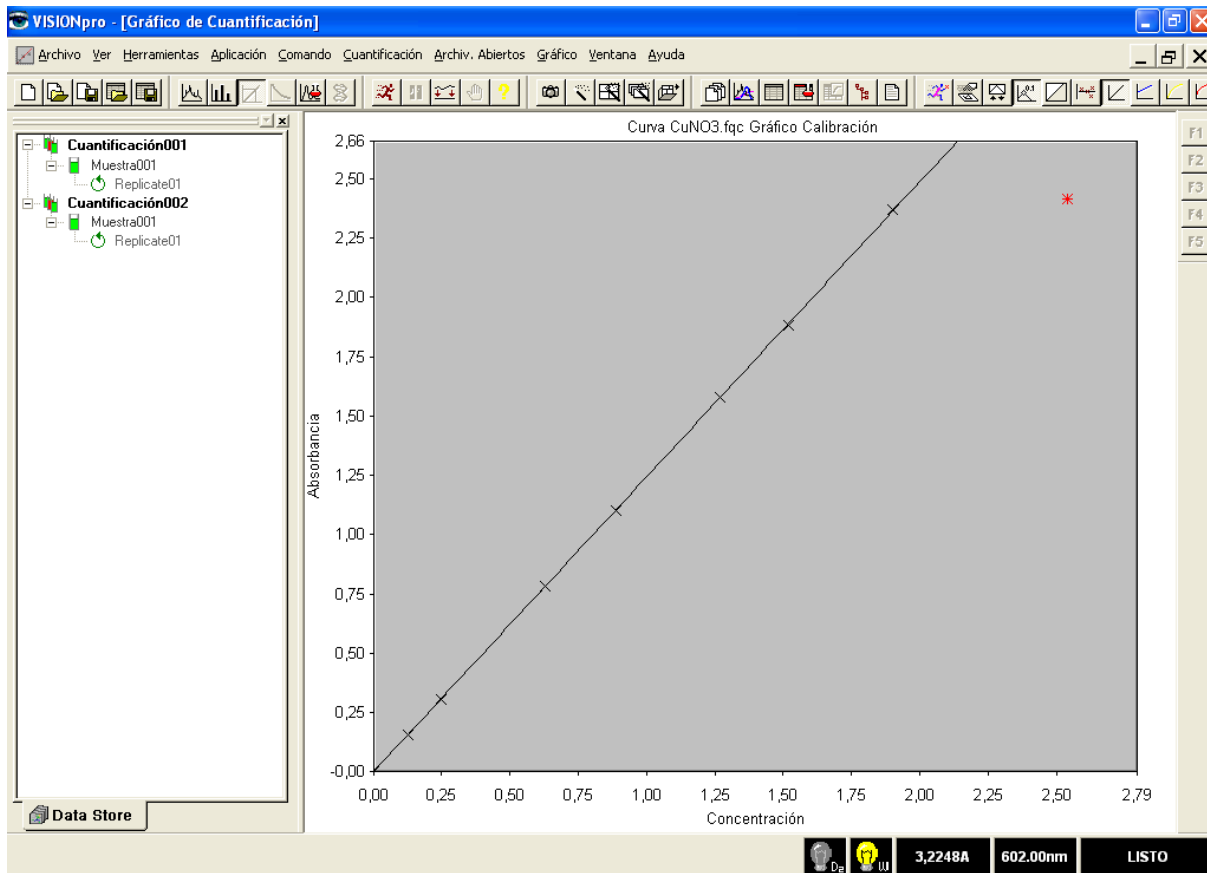


Fig. 14 Curva de calibración en VISIONpro

El modelo matemático obtenido de la curva de calibración fue:  $y = 1,2455x - 0,0033$  con un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0,99.

**4.6) Determinación de condiciones de operación.**

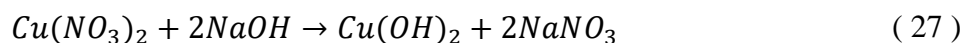
La experimentación se llevó a cabo mediante ensayos de adsorción por lotes para determinar la cinética y la capacidad de adsorción del coque metalúrgico. En la etapa de ensayos experimentales para los procesos de adsorción por lotes se utilizaron planchas de calentamiento con agitación magnética, manteniendo una velocidad de agitación de 200rpm y temperatura ambiente (24°C) en cada uno de los experimentos, para identificar las condiciones de operación que maximizan el porcentaje de remoción de cobre se variaron los siguientes factores: El tiempo de contacto entre 0,5 y 3,5 horas; pH de la solución de nitrato de cobre entre 6 y 10; por último la

dosis de adsorbente entre 0,1 y 0,5 gramos , con las cuales se evaluará el desempeño del material en la adsorción del Cu (II) empleando diferentes modelos de adsorción.

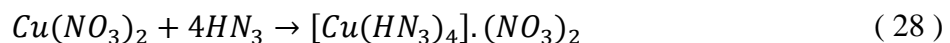
#### 4.6.1) Pruebas de adsorción

Para las pruebas de adsorción en batch se usaron beakers de 100ml cada uno con una solución de 50 ml de nitrato de cobre con concentración fija de 1g/L para evaluar el porcentaje de adsorción bajo las condiciones anteriormente mencionadas.

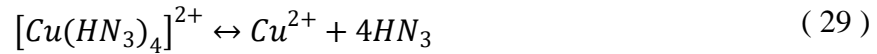
Se utilizo amoníaco para acomplejar el nitrato de cobre trihidratado y así obtener mediciones de absorbancia mediante el espectrofotómetro UV-visible además de ser utilizado como base para el cambio de pH de la solución debido a que el nitrato de cobre posee un pH ácido alrededor de 4,8 lo cual no favorece la captación de los iones de Cu(II) debido a que hay más iones de hidrógeno presentes en una solución de bajo pH inhibiendo el acercamiento de los iones de Cu (II) a los sitios de unión del adsorbente. El uso el amoniaco como base para el cambio de pH se debe principalmente por su precipitado completamente soluble y además hidroliza permitiendo la captación de los iones de cobre por otra parte el uso de una base como el hidróxido de sodio se forma un precipitado gelatinoso, de color celeste, este debe ser hidróxido de cobre (II), el cual es muy poco soluble, lo que se representa en la siguiente ecuación:



Mientras que el amoniaco a medida que se agrega a la solución, esta toma un color azul eléctrico. La molécula de amoníaco tiene un par de electrones libres sobre el nitrógeno, por lo que suele actuar como ligando monodentado para la formación de compuestos de coordinación, en este caso un catión, el tetraaminocobre (II). La reacción de formación de este catión complejo es la siguiente:



El ión tetraamín cobre(II) en disolución tiende a hidrolizarse y liberar amoníaco.



Donde finalmente se adiciona la cantidad de amoníaco necesario para la formación del ion tetramincobre llegando a un pH de 10 y para los otros rangos de pH de 6 y 8 se ajusta usando ácido clorhídrico.

**4.6.2) Diseño de experimentos**

Se selecciono la metodología de **superficie de respuesta** para encontrar las condiciones de operación de las variables seleccionadas en este caso pH, tiempo de contacto y cantidad o concentración del adsorbente con el objetivo de maximizar el porcentaje de adsorción con una concentración de 1g/L de Cu(II) , para esto se utilizó un diseño central compuesto con distancia axial 1 centrado frontal con puntos estrella y adiciones de 5 puntos centrales, teniendo 19 experimentos cada uno con una réplica por lo tanto se tiene en total 38 experimentos, la metodología de experimentación se muestra en la **TABLA IV**

TABLA IV  
DISEÑO DE EXPERIMENTO CENTRAL COMPUESTO

No. exp	Variables naturales			Variables codificadas		
	PH de la solución	Tiempo de agitación (horas)	Dosis de adsorbente (gramos)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	6	0,5	0,1	-1	-1	-1
2	10	0,5	0,1	1	-1	-1

---

3	6	3,5	0,1	-1	1	-1
4	10	3,5	0,1	1	1	-1
5	6	0,5	0,5	-1	-1	1
6	10	0,5	0,5	1	-1	1
7	6	3,5	0,5	-1	1	1
8	10	3,5	0,5	1	1	1
9	6	2	0,3	-1	0	0
10	10	2	0,3	1	0	0
11	8	0,5	0,3	0	-1	0
12	8	3,5	0,3	0	1	0
13	8	2	0,1	0	0	-1
14	8	2	0,5	0	0	1
15	8	2	0,3	0	0	0
16	8	2	0,3	0	0	0
17	8	2	0,3	0	0	0
18	8	2	0,3	0	0	0
19	8	2	0,3	0	0	0

---

#### ***4.7) Experimentación de la cinética de adsorción***

La cinética de adsorción describe la velocidad de difusión y unión del soluto a la superficie del adsorbente, para la realización de la cinética de adsorción se selecciona los resultados que permitan una variación de la cantidad adsorbida de cobre en diferentes tiempos y encontrar el tiempo donde se llega al equilibrio en la adsorción, además se evaluara con los diferentes modelos cinéticos anteriormente descritos.

Los tiempos empleados para la cinética son 6,15,30,60,120,150, 180 y 210 minutos, manteniendo el pH y la cantidad de adsorbente fija a partir de los resultados evaluados del diseño de experimentos.

**4.8) Experimentación de las isothermas de adsorción**

Finalmente obtenidos los parámetros que maximizan el proceso de adsorción del Cu(II) evaluados en el diseño de experimentos en el coque metalúrgico (PH , tiempo de contacto y dosificación de adsorbente) se procedió a realizar los experimentos de isothermas de adsorción, donde se compararon diferentes adsorbentes :coque metalúrgico sin activar , coque metalúrgico activado y carbón activado comercial y se analizó su rendimiento mediante isothermas de adsorción utilizando los modelos de Langmuir ,Freundlich y Temkin a concentraciones de 0.5,1,1.5,2,2.5 y 3g/L de Cu(II).

**V. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

**5.1) resultados del punto de carga cero (PCC)**

Los datos de pH medidos después de 24 horas se muestran en la siguiente Fig. 15.

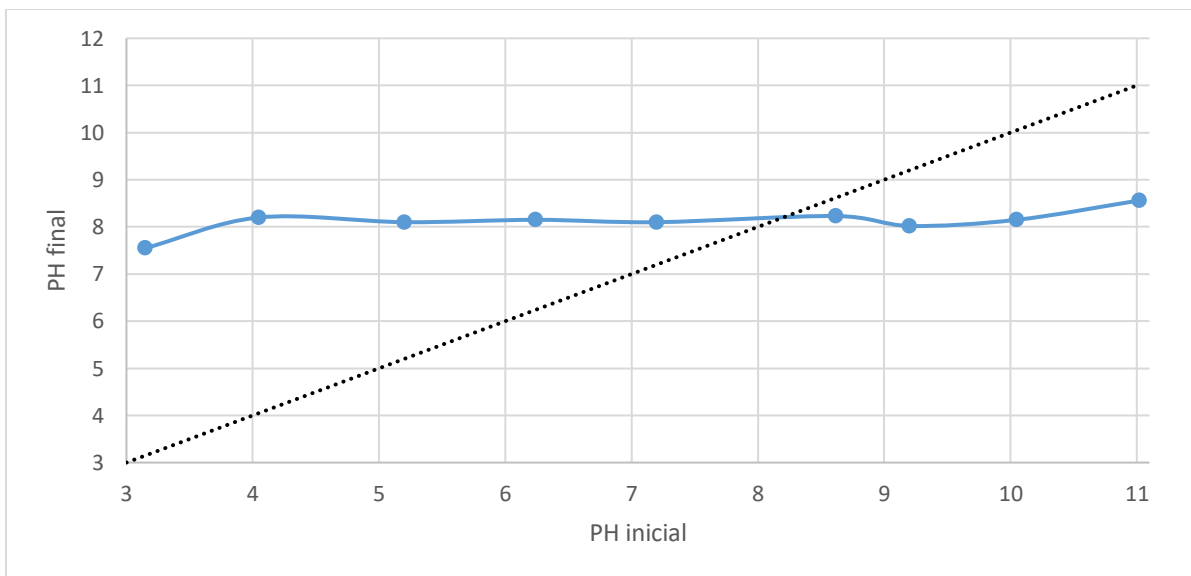


Fig. 15 Resultado del punto de carga cero

Finalmente, como se observa en la Fig. 15 se obtuvo un valor de pH de 8 como punto de carga cero del coque activado, tomando este pH como punto de partida posteriormente en la experimentación de adsorción.

**5.1) Resultados de la caracterización del material.**

Se realizaron los diferentes métodos de caracterización para el coque activado y el coque sin activar descritos en la sección 4.4.

**5.1.1) Análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)**

La caracterización del coque metalúrgico se llevó a cabo según la información descrita la página 34 del presente escrito, los resultados del análisis elemental por EDS se encuentran en la **TABLA V** correspondiente al coque metalúrgico activado y sin activar, donde entre otros se observa que el material está compuesto en gran medida por carbono (C) y oxígeno (O), además de la presencia de otros compuestos como cal (CaO) y sílice (SiO<sub>2</sub>) aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) potasio (K) y hierro(Fe) que pueden modificar sus propiedades físicas y de adsorción.

TABLA V  
CARACTERIZACIÓN DEL COQUE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA

Elementos	% Peso	
	Coque activado	Coque sin activar
C	67.56	65.38
O	22.84	24.49
Al	1.35	1.65
Si	5.47	5.50
K	0.65	0.42
Ca	0.72	1.83

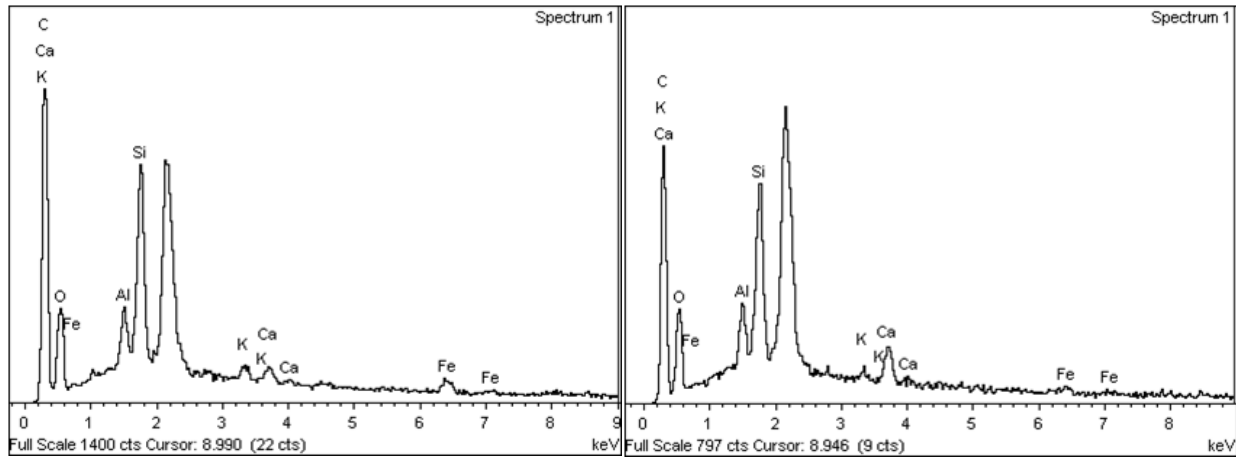


Fig. 16 Análisis elemental por EDS del coque activado vs coque sin activar

**5.1.2) Área superficial**

La medición del área superficial se realizó para el coque metalúrgico activado y sin activar, los datos d carbón activado son aproximados de datos encontrados en artículos científicos como se muestra en la **TABLA VI**.

TABLA VI  
ÁREA SUPERFICIAL DE DIFERENTES CARBONES

Tipo de adsorbente	Área (m <sup>2</sup> /g)
Coque sin activar	9,65
Coque Activado	13,98
Carbón Activado	400-1500

**5.1.3) Análisis SEM**

Posteriormente se hizo microscopia electrónica de barrido (SEM), para analizar la estructura interna y de superficie del material y proporciona información sobre detalles microestructurales, además de los efectos de la activación química en la superficie del coque metalúrgico.

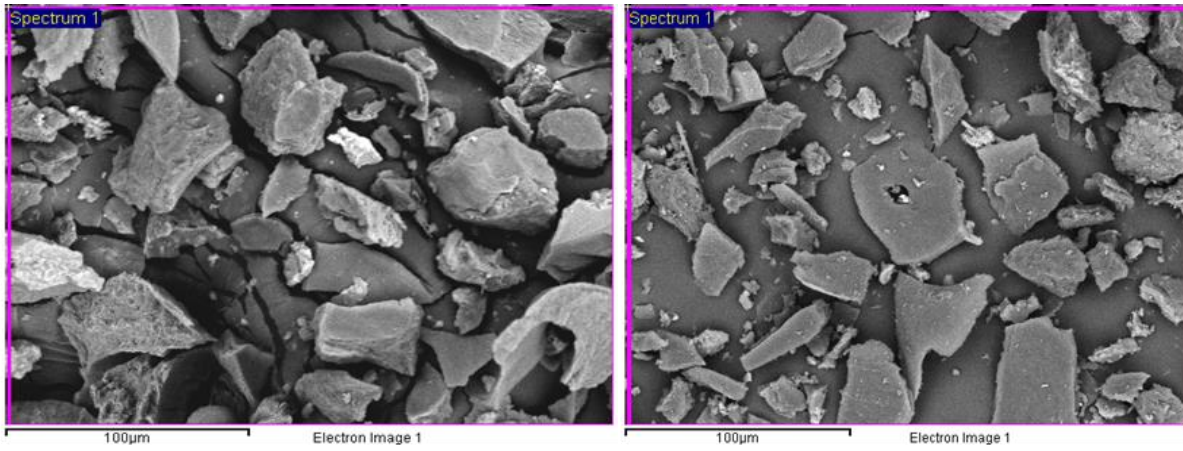


Fig. 17.(SEM) Coque Activado vs Coque sin Activar -100µm

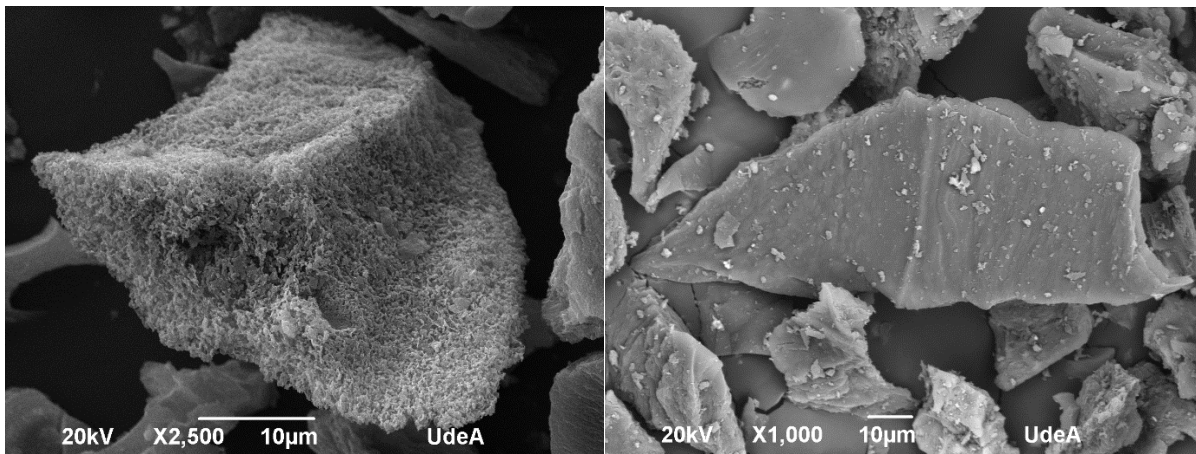


Fig. 18 (SEM) Coque Activado vs Coque sin Activar -10µm



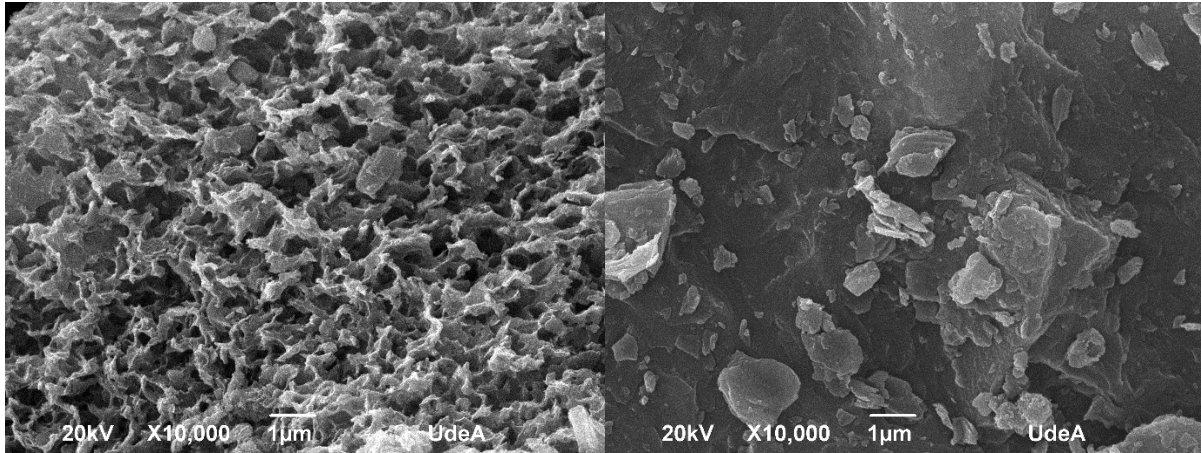


Fig. 19.(SEM) Coque Activado vs Coque sin Activar -1µm

En las imágenes anteriores (*Fig. 17, Fig. 18 y Fig. 19*) se observan las diferencias entre las superficies del coque activado y sin activar a distintos acercamientos, es importante destacar la superficie lisa del coque sin activar mientras el coque activado presenta una superficie rugosa , además de una gran cantidad de poros y grietas, lo que representa un incremento en el área superficial de contacto y que se considera un factor importante para los procesos de adsorción debido a que facilita la adherencia del adsorbato además, de las fases de difusión en los poros de la partícula como se muestra en la *Fig. 1*.

**5.2) Determinación de condiciones de operación.**

Los resultados del diseño de experimentos mostrados en la página 43 con respecto a los porcentajes de adsorción obtenidos se muestran en la **TABLA VII**.

TABLA VII  
RESULTADOS DE LOS PORCENTAJES DE ADSORCIÓN EN EL DISEÑO DE EXPERIMENTO

<i>Ejecución</i>	<i>bloque</i>	<i>pH</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Dosis</i>	<i>Adsorción</i>
			<i>horas</i>	<i>gramos</i>	<i>%</i>
1	1	6,0	0,5	0,1	57
2	1	10,0	0,5	0,1	61
3	1	6,0	3,5	0,1	47
4	1	10,0	3,5	0,1	85

---

5	1	6,0	0,5	0,5	62
6	1	10,0	0,5	0,5	74
7	1	6,0	3,5	0,5	56
8	1	10,0	3,5	0,5	84
9	1	6,0	2,0	0,3	46
10	1	10,0	2,0	0,3	79
11	1	8,0	0,5	0,3	97
12	1	8,0	3,5	0,3	98
13	1	8,0	2,0	0,1	98
14	1	8,0	2,0	0,5	99
15	1	8,0	2,0	0,3	98
16	1	8,0	2,0	0,3	98
17	1	8,0	2,0	0,3	97
18	1	8,0	2,0	0,3	97
19	1	8,0	2,0	0,3	98
20	2	6,0	0,5	0,1	60
21	2	10,0	0,5	0,1	57
22	2	6,0	3,5	0,1	55
23	2	10,0	3,5	0,1	86
24	2	6,0	0,5	0,5	62
25	2	10,0	0,5	0,5	73
26	2	6,0	3,5	0,5	61
27	2	10,0	3,5	0,5	84
28	2	6,0	2,0	0,3	47
29	2	10,0	2,0	0,3	81
30	2	8,0	0,5	0,3	95
31	2	8,0	3,5	0,3	98
32	2	8,0	2,0	0,1	97
33	2	8,0	2,0	0,5	99
34	2	8,0	2,0	0,3	97
35	2	8,0	2,0	0,3	98

---

---

36	2	8,0	2,0	0,3	97
37	2	8,0	2,0	0,3	98
38	2	8,0	2,0	0,3	98

---

A partir de los resultados presentes en la **TABLA VII**, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para identificar los factores más importantes, sus interacciones y su incidencia sobre el porcentaje de adsorción. Los términos estadísticos de la tabla ANOVA, como la suma de cuadrados, la media de cuadrados y la relación de varianza (Razón-F) de cada factor en cada respuesta, se calcularon mediante el software **Statgraphics**. La tabla ANOVA particiona la variabilidad de adsorción en piezas separadas para cada uno de los efectos. entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 5 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95%, los resultados para cada variable son presentados en la **TABLA VIII**

TABLA VIII  
ANÁLISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Fuente	Suma de Cuadrados	G.l	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
<b>A: PH</b>	2226,05	1	2226,05	152,29	<b>0,0000</b>
<b>B: Tiempo</b>	156,8	1	156,8	10,73	<b>0,0029</b>
<b>C: Dosis</b>	130,05	1	130,05	8,90	<b>0,0060</b>
<b>AA</b>	6009,86	1	6009,86	411,16	<b>0,0000</b>
<b>AB</b>	576,0	1	576,0	39,41	<b>0,0000</b>
<b>AC</b>	1,0	1	1,0	0,07	0,7956
<b>BB</b>	1,88703	1	1,88703	0,13	0,7222
<b>BC</b>	36,0	1	36,0	2,46	0,1282
<b>CC</b>	18,4539	1	18,4539	1,26	0,2711
<b>bloques</b>	3,78947	1	3,78947	0,26	0,6148
<b>Error total</b>	394,656	27	14,6169	-	-
<b>Total (corr.)</b>	13109,6	37	-	-	-

El estadístico R-Cuadrado indica que el modelo explica 96,9% de la variabilidad en la adsorción. El estadístico R-cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es de 95,87%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 3,82.

El Diagrama de Pareto complementa los resultados mostrados en la TABLA VIII donde muestra los efectos que tienen significancia sobre el porcentaje de adsorción, además da muestra de su efecto sobre la respuesta y si es positivo o negativo en el resultado a medida que este aparece, este se muestra en la Fig. 20.

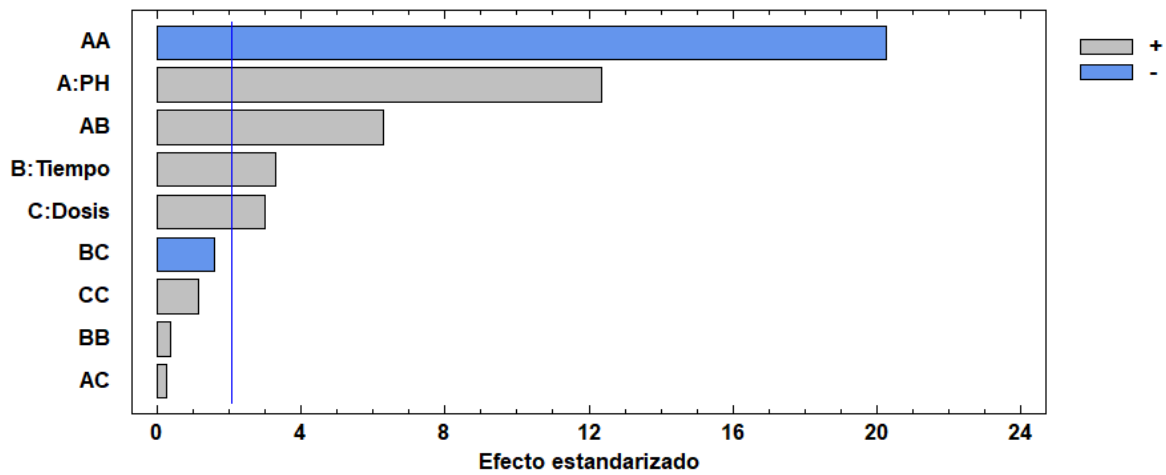


Fig. 20 Diagrama de Pareto estandarizado para la adsorción

Los diagramas de efectos y contornos para el análisis estadístico realizado se muestran en la Fig. 21 y Fig. 22 a continuación.

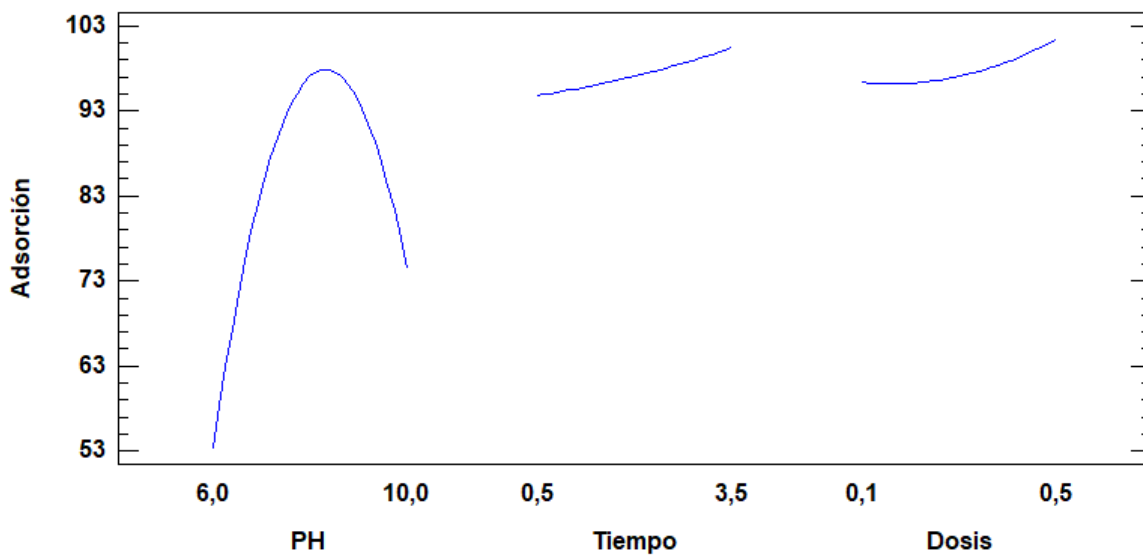


Fig. 21 Grafica de efectos principales para la adsorción

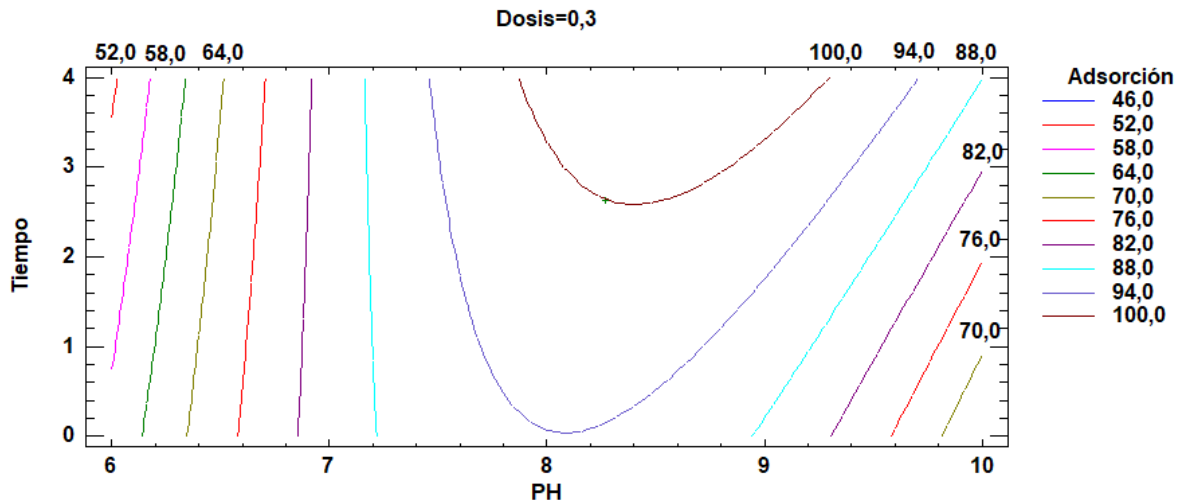


Fig. 22 Contornos de la superficie de respuesta estimada

Los resultados estadísticos mostrados en la **TABLA VIII** y figuras ( *Fig. 20* ,*Fig. 21* ,*Fig. 22*) donde se evidencia que todos los efectos por si solos son significativos además de los efectos de interacción entre el pH y el tiempo respaldada por los valores P , por otra parte, la alta dependencia del pH en el fenómeno estudiado se evidencia en las Fig. 20, y Fig. 21 teniendo el mayor valor de pH en 8, coincidiendo este en el punto de carga cero , por otro lado el aumento de los factores de tiempo y dosis muestran mejoras en los resultados de adsorción pero poca variabilidad e influencia comparado con el pH, siendo estos prácticamente despreciables. El diagrama de contornos Fig. 22, se evidencia las diferentes regiones y variaciones de los porcentajes de adsorción obtenidos variando el pH y el tiempo, manteniendo fija la dosis de adsorbente en 0,3 gramos.

### 5.2.1) Coeficientes de regresión para la adsorción

Los coeficientes de regresión de los datos permiten representar matemáticamente el comportamiento del coque activado mediante sus diferentes efectos y maximizar su respuesta a búsqueda del mayor porcentaje de adsorción deseado, los coeficientes del modelo ajustado se muestran en la **TABLA IX**

TABLA IX  
COEFICIENTES DEL MODELO DE REGRESIÓN

<b>Coefficiente</b>	<b>Estimado</b>
Constante	-428,325
A:PH	128,319
B: Tiempo	-14,1333
C: Dosis	12,75
AA	-7,94028
AB	2,0

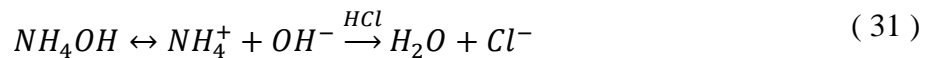
La ecuación del modelo con ajuste del 97% es:

$$Adsorción = -428,325 + 128,319A - 14,1333B + 12,75C - 7,94028A^2 + 2AC \quad (30)$$

Donde el valor máximo de adsorción se da a un pH de 8.26, tiempo de 2.63 horas y una dosis de 0,3 gramos de coque.

### 5.2.2) Análisis de los efectos del pH

Al utilizar un ácido fuerte como prueba para disminuir el pH se dio una reacción de neutralización:



En donde el equilibrio se desplazó a la derecha e hizo que se consumiera el amoníaco (NH<sub>3</sub>). Esto provocó que el color azul de la solución se pierda como se muestra en la **Fig. 23** por lo tanto cuando agregamos la solución de amoníaco a la solución de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> lo que sucede es la aparición de un precipitado celeste (nuevamente el hidróxido de cobre, ya que el amoníaco basicifica el medio).



Fig. 23 Cambio de color en la solución a diferente pH



La tendencia de la Fig. 21 muestra que mientras mayor sea el pH mejor es el porcentaje de remoción, demostrando que el pH 8 es el más indicado para trabajar, pero al ser demasiado cercano a la neutralidad ,además de la formación de hidróxidos de cobre, los cuales son insolubles y para evitar una reacción de neutralización entre el ácido clorhídrico y el amoníaco, se prefirió tomar el pH=10 como pH de trabajo más adecuado ya que en este no hay presencia de precipitado y/o acido en solución , además de permanecer el color azul del complejo tetraminocobre el cual se analiza en el UV-visible.

### 5.3) Resultados de la cinética de adsorción

Para el análisis de la cinética de adsorción se tomó a condiciones de pH 10 por lo mencionado en la sección 0 y una cantidad de 0,3 gramos de coque activado. para determinar los mecanismos cinéticos de adsorción es importante identificar el tiempo de residencia del adsorbato en la interfaz entre el adsorbente y la solución, en otras palabras, el tiempo donde la cantidad



adsorbida llega al equilibrio. En la Fig. 24 muestra el comportamiento del proceso de adsorción en el tiempo hasta el equilibrio.

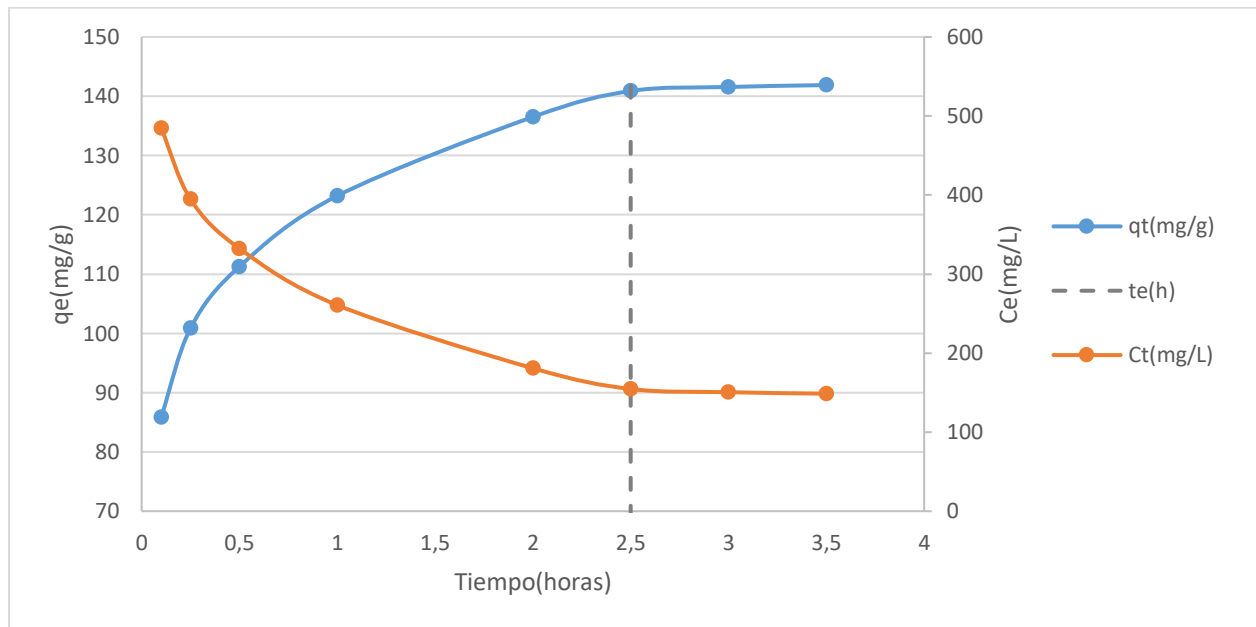


Fig. 24 Capacidad de adsorción del adsorbente vs concentración de adsorbato en el tiempo

Para determinar la eficacia de la adsorción, es importante la identificación del mecanismo de adsorción y el comportamiento cinético mostrado en la Fig. 24 donde la cantidad adsorbida en equilibrio es de 140,8 mg/g en un tiempo de 2,5 horas. En la Fig. 25 se muestra el cambio de color a medida que aumenta el tiempo de contacto, lo que indica que a medida que este pierde el color azul eléctrico propio del complejo tetraminocobre, mayor es la cantidad adsorbida en la solución.



Fig. 25 Experimentos de la cinética de adsorción

El mecanismo de adsorción depende de las características físicas y químicas de los adsorbentes, para identificar el mecanismo cinético se analizaron diferentes modelos que describen la adsorción (pseudo primer orden Fig. 26 , pseudo segundo orden Fig. 27, Elovich Fig. 28 y difusión intrapartícula Fig. 29) para representar la cinética de la adsorción de iones Cu (II).

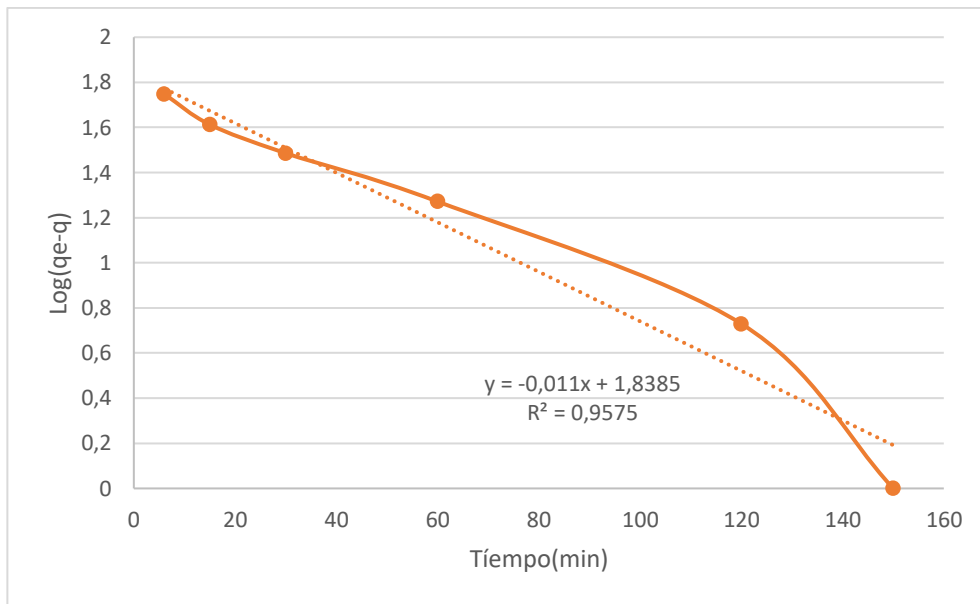


Fig. 26 Modelo de Pseudo primer orden

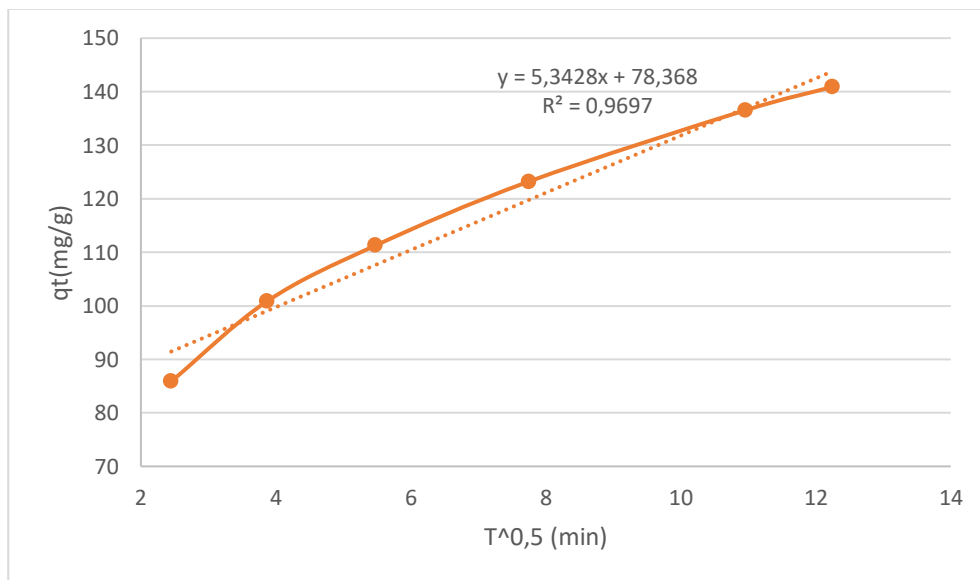


Fig. 27 Modelo de Pseudo Segundo orden

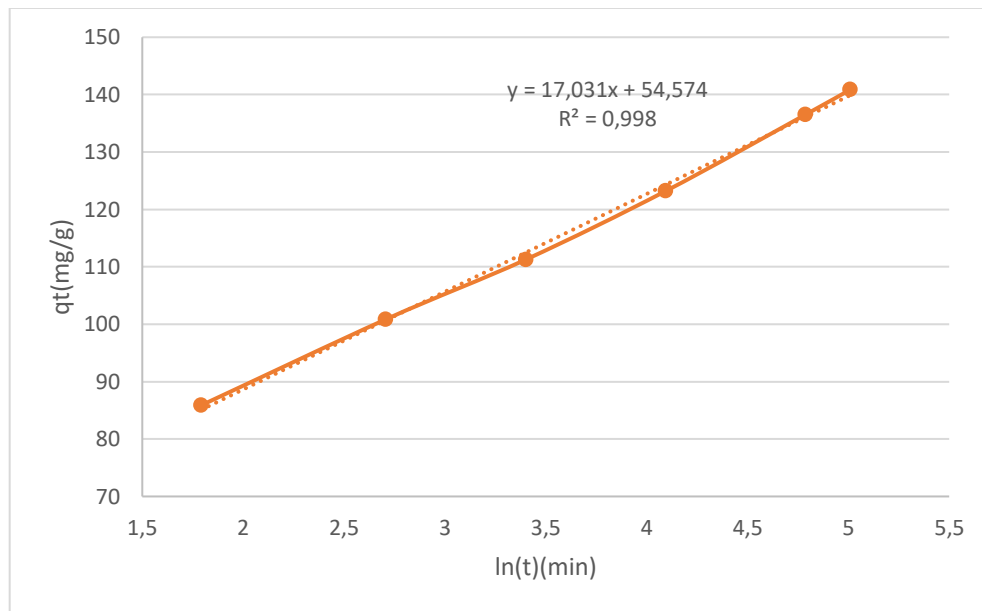


Fig. 28 Modelo de Elovich

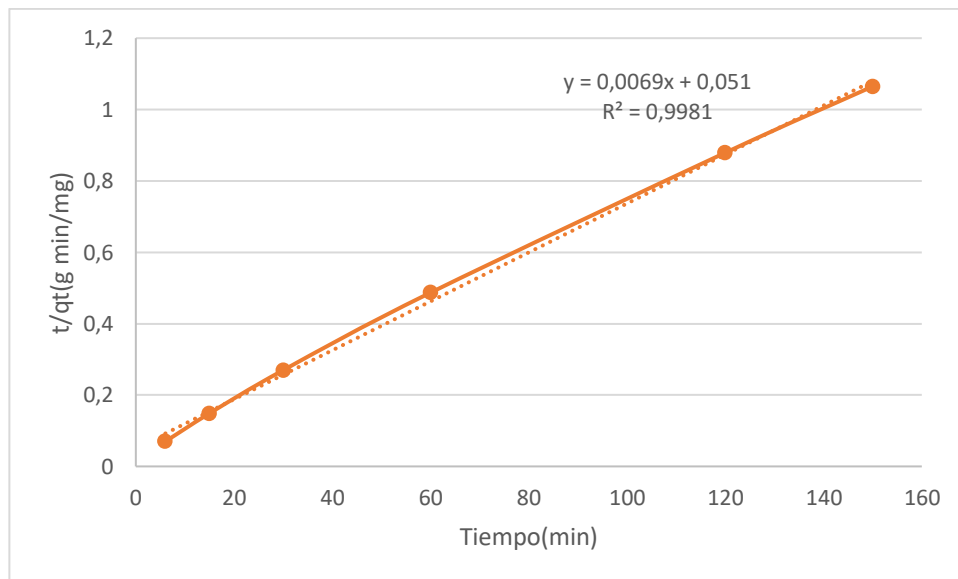


Fig. 29 Modelo intraparticula

Los parámetros obtenidos de cada uno de los modelos mostrados en las figuras anteriores, que describen el comportamiento se cinético del coque se muestran en la **TABLA X**

TABLA X  
PARÁMETROS DE LOS MODELOS CINÉTICOS

$q_e(\text{mg/g})$		140,8
Modelos	Parámetros	Valores
<b>Primer orden</b>	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,025
	$R^2$	0,9575
<b>Segundo orden</b>	$K_2(\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0,36
	$R^2$	0,9697
<b>Elovich</b>	$\alpha(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})$	1,44
	$\beta(\text{g/mg})$	0,058
	$R^2$	0,998
<b>Intra-particula</b>	$K_d(\text{mg g min}^{-1})$	0,007
	$R^2$	0,998

El proceso de cinética de adsorción permite analizar la velocidad del proceso, donde en un inicio, este alcanza en promedio el 50 % de adsorción del cobre alrededor de los 6 minutos y tarda 2,5 horas aproximadamente para llegar al equilibrio del sistema. Los resultados de los modelos cinéticos se presenta buenos ajustes al proceso de adsorción con el coque, pero son los modelos de Elovich e intraparticula los más opcionados.

En este caso y debido a la naturaleza del proceso, el modelo de Elovich justifica mayormente el mecanismo dado en el proceso, debido a que este se presenta en sistemas donde existe quimiadsorción en este caso debido al complejo cupro-amoniaco ya que posee fuerzas análogas al enlace químico (atracción entre iones opuestos, coordinadas o covalentes) por lo que es más difícil de revertir y necesita una mayor cantidad de energía para descartar las moléculas adsorbidas respecto a la adsorción física, además supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos como se muestra en la Fig. 19 mientras que el modelo intraparticula describe sitios activos más homogéneos.

Los parámetros del modelo Elovich se basan en suposiciones de las cuales  $\alpha$  aumenta con el incremento en el valor del pH, por ende un aumento en la velocidad de quimiadsorción. Por otro lado, una disminución en los valores de  $\beta$  indica un agotamiento de la superficie libre del coque activado.

**5.4) Resultados de las isothermas de adsorción**

Para los experimentos de las isothermas de adsorción las cuales se trabajaron a temperatura ambiente (24°C) se manejaron tiempos de 2 horas y 30 minutos a diferentes concentraciones de nitrato de cobre descritas en la sección 0, los resultados de los diferentes modelos y sus respectivos parámetros son mostrados a continuación en la Fig. 30 y **TABLA XI**.

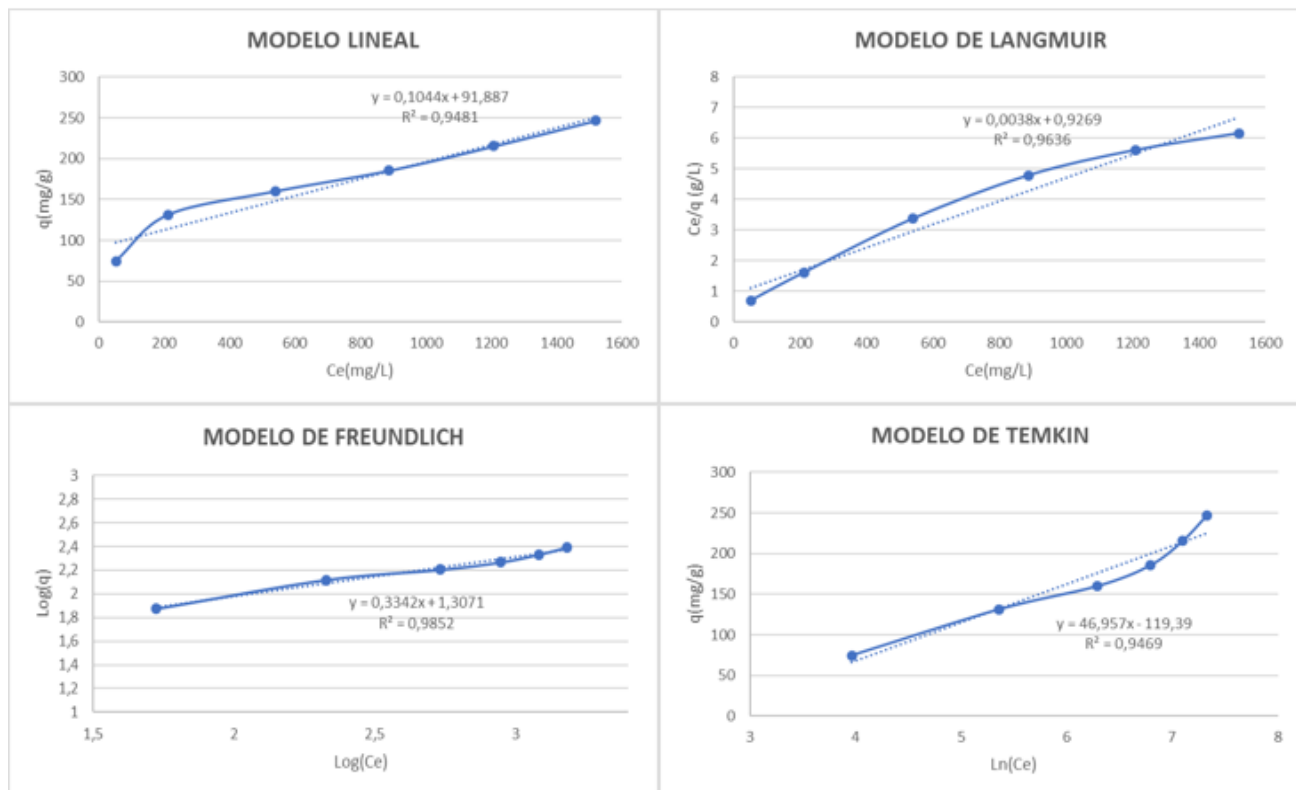


Fig. 30 Isothermas de adsorción

TABLA XI  
PARÁMETROS DE LOS DIFERENTES MODELOS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Modelo	Parámetro	Adsorbente		
		coque activado	coque sin activar	carbón activado
Lineal	$K_d$ (L/mg)	0,104	0,036	3,065
	$R^2$	0,948	0,639	0,863
Langmuir	$q_0$ (mg/g)	263,15	161,29	666,67
	$K_L$ (L/mg)	0,0056	0,005	0,020
	$R^2$	0,964	0,993	0,970
Freundlich	$K_f$ (mg/g)	20,28	14,38	42,08
	n	2,99	3,15	1,96
	$R^2$	0,985	0,876	0,930
Temkin	A(L/mg)	0,079	0,064	0,144
	B	46,957	31,652	164,780
	$R^2$	0,947	0,908	0,970

La elección de un modelo representativo del comportamiento de la isoterma de adsorción es esencial para hacer predicciones y/o evaluaciones del potencial de adsorción del coque. Los modelos que mejor se ajustaron al comportamiento de los datos de adsorción experimentales estudiados en comparación con los modelos de isotermas de Langmuir y Temkin, el modelo de Freundlich se ajusta mejor a los datos de isotermas para la adsorción de iones de Cu (II) para el coque activado mientras que el mejor ajuste para el coque sin activar y el carbón activado se dio en el modelo de Langmuir.

El modelo de Freundlich relaciona la adsorción de los iones Cu (II) con las propiedades de textura del adsorbentes, revelando que los microporos y mesoporos grandes son eficaces y

favorables para la adsorción de Cu (II) a partir de una solución acuosa, el modelo se sustenta en la formación de multicapas en superficies heterogéneas igualmente que el modelo cinético de Elovich que mejor ajuste tuvo en la cinética de adsorción, por otro lado el modelo considera que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción estos enlaces principalmente se deban a la interacción química del complejo cupro-amoniaco en la solución.

Comparando los diferentes parámetros con cada uno de los adsorbentes a medida que el valor de la constante  $K$  es mayor, más alta es la adsorción, se puede destacar en todos los casos, la activación del coque de metalúrgico permite aumentar su capacidad de adsorción con respecto al coque sin activar, sin embargo el carbón activado presenta mejores resultados de capacidad de adsorción lo cual es esperado por su común uso industrial para este tipo de procesos. Por otro lado, el valor de  $n$  es mucho mayor a la unidad, mostrando la favorabilidad del proceso además el comportamiento creciente en la isoterma sugiere que la adsorción ocurre en multicapas sin un límite aparente de adsorción máxima.

## VI. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos cumplen con los objetivos pactados en este proyecto que fue cuantificar la capacidad de adsorción de un subproducto de la molienda del coque metalúrgico. Los resultados en este estudio indican que el coque activado pueden considerarse como un material adsorbente potencial para la eliminación de iones Cu(II) en disoluciones acuosas, por lo tanto este material se constituye en una alternativa para el tratamiento de aguas residuales industriales con contenido de este ión metálico.

La caracterización del material realizada permitió conocer las propiedades del coque metalúrgico, así mismo el efecto de la activación química sobre este en la formación de poros heterogéneos, aumentando significativamente el área superficial lo cual se ve evidenciado en su capacidad de adsorción mayor al coque sin activar. El método espectrofotométrico de Uv-visible propuesto es funcional, pero presenta limitaciones en la concentración máxima a utilizar, además

de ser sensible al cambio de coloración en la solución por presencia de diferentes sustancias, lo que proporcionaría cambios en la lectura de absorbancia de la muestra a la hora de cuantificar el cobre.

Por otro lado, el estudio de las diferentes variables permitió encontrar las condiciones donde se maximiza el porcentaje de remoción de cobre, cabe destacar el efecto importante del pH en el proceso, pero no se descarta factores debido al uso del amoníaco ya que la formación del complejo tetraminocobre puede causar enlaces fuertes sobre la superficie del coque (atracción entre iones opuestos, coordinadas o covalentes) lo que impide una fácil remoción por métodos de desorción al cambio de temperatura. Se adoptaron modelos de difusión de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich e intrapartícula para representar el comportamiento de adsorción de iones Cu (II) a lo largo del tiempo, y los datos cinéticos de adsorción de remoción de Cu (II) que se ajusta mejor al proceso está descrita por la ecuación de Elovich a pH 10; la capacidad de adsorción en el equilibrio fue de  $q=140,8$  mg Cu(II)/(g de Coque) en un tiempo de 2,5 horas, este tipo de reacciones son consideradas como procesos rápidos. La isoterma de Freundlich describe de mejor manera la adsorción de cobre divalente en coque activado, este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente como es el caso.

## VII. RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones es importante el estudio de adsorción del coque en procesos continuos de lecho empacado y el punto de ruptura del material en procesos de adsorción para su aplicación industrial, además de un estudio a mayor profundidad de los efectos en el cambio de pH ya sea con el uso de otros solventes diferentes al amoníaco o una solución diferente al  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  o  $\text{CuSO}_3$  debido a que comúnmente son utilizados en este proceso y por su características ácidas es difícil el tratamiento a un pH neutro y causar reacciones que lleven a resultados parcializados y poco concluyentes de la naturaleza física o química de la adsorción .



VII. REFERENCIAS

- [1] S. D. Barma, “Ultrasonic-assisted coal beneficiation: A review,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 50, no. August 2018, pp. 15–35, 2019, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.08.016.
- [2] L. V. Becerra Duran, E. J. Trigos Alvarez, and J. G. Mejia Lizarazo, “Criterios de implementación ISO 14001:2015, Caso de Estudio, Coque Metalúrgico, Vereda Paso de los Ríos, Municipio de Cúcuta,” 2019.
- [3] T. S. Anirudhan and S. Rijith, “Glutaraldehyde cross-linked epoxyaminated chitosan as an adsorbent for the removal and recovery of copper(II) from aqueous media,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 351, no. 1–3, pp. 52–59, 2009, doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.09.034.
- [4] M. P. Aji, P. A. Wiguna, J. Karunawan, A. L. Wati, and S. Sulhadi, “Removal of Heavy Metal Nickel-Ions from Wastewaters Using Carbon Nanodots from Frying Oil,” *Procedia Eng.*, vol. 170, pp. 36–40, 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.03.007.
- [5] G. D. Ignacio, ““ EXPERIMENTACIÓN DE LA PROVENIENTE DE UNA MINA DE CARBÓN”,” 2018.
- [6] X. Yuan, S. I. Im, S. W. Choi, and K. B. Lee, “Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions using petroleum coke-derived microporous carbon: investigation of adsorption equilibrium and kinetics,” *Adsorption*, vol. 25, no. 6, pp. 1205–1218, 2019, doi: 10.1007/s10450-019-00059-9.
- [7] M. A. Díez, R. Alvarez, and C. Barriocanal, “Coal for metallurgical coke production: Predictions of coke quality and future requirements for cokemaking,” *Int. J. Coal Geol.*, vol. 50, no. 1–4, pp. 389–412, 2002, doi: 10.1016/S0166-5162(02)00123-4.
- [8] J. M. Rincón, ‘Algunos aspectos de la pirólisis del carbón’ en *Revista Colombiana de Química*, 12(2), 49-52, 1983.
- [9] G. L. R. d. Silva, ‘Otimização da mistura de carvões na produção de coque metalúrgico’, publishedVersion, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Rede Temática em Engenharia de Materiais, Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidad.
- [10] INGEOMINAS, ‘Influencia de propiedades en la coquización ingeominas’ en *Convenio COLCIENCIAS – ECOCARBON – INGEOMINAS CODIGO 2103-06-012-92*, 1998. Disponible:<http://recordcenter.sgc.gov.co/B2/12005000021021/documento/pdf/0101210211101000.pdf>.

- [11] L. Y. Hsu and H. Teng, "Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal," *Fuel Process. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 155–166, 2000, doi: 10.1016/S0378-3820(00)00071-0.
- [12] W. J. W. Jr., *Control de la calidad del agua: Procesos fisicoquímicos*. Barcelona, 2003.
- [13] A. Dąbrowski, "Adsorption - From theory to practice," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, 2001, doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.
- [14] K. L. Tan and B. H. Hameed, "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 74, pp. 25–48, 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2017.01.024.
- [15] C. J. Geankoplis, 'Transport Processes and Unit Operations,' Englewood Cliffs. vol. 4, no. 1, pp. 773–777, 2003.
- [16] F. Fernández Pino, "Capítulo 3 : Sistema De Adsorción," vol. 0, p. 108, 2011, [Online]. Available: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4986/fichero/indice.pdf>.
- [17] N. G. Rojas, P. V. Díaz, E. C. Medina, and A. V. Rodríguez, "Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales," *Quivera. Rev. Estud. Territ.*, vol. 14, no. 1, pp. 109–129, 2012.
- [18] D. Figueroa, A. Moreno, and A. Angelina, "Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, vol. 14, no. 26, pp. 105–120, 2015, doi: 10.22395/rium.v14n26a7.
- [19] M. H. Zhang, Q. L. Zhao, X. Bai, and Z. F. Ye, "Adsorption of organic pollutants from coking wastewater by activated coke," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 362, no. 1–3, pp. 140–146, 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.007.
- [20] M. L. Pinzón-Bedoya and L. E. V. Villamizar, "Modelamiento de la cinética de bioadsorción de cr (iii) usando cáscara de naranja," *DYNA*, vol. 76, no. 160, pp. 95–106, 2009.
- [21] O. Patricia and O. Cancino, "Muestra De Shale Y Su Impacto En El Cálculo De Reservas," *El Reventón Energético*, vol. 13, pp. 131–140, 2015.
- [22] M. Herrejón Figueroa and B. Limón Rodríguez, "Cinética e isothermas de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey," *Ingenierías*, vol. 11, no. 41, p. 4, 2008.
- [23] V. Manuel and M. Valdéz, "Evaluación de la capacidad biosortiva de la cáscara de banano en la eliminación de cobre divalente (Cu+2) de una solución de sulfato de cobre pentahidratado, a escala laboratorio, mediante espectrofotometría visible," 2016.

- [24] SKOOG, D.A.; Leary J.J., Holler F. James; PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill (1998), págs. 353-367.
- [25] O. W. Richards and G. W. White, *Introduction to Microscopy*, vol. 88, no. 2. 1969.
- [26] F. Basolo and R. Johnson, “química de los compuestos de coordinación,” in *Química de los compuestos de coordinación*, 1980, p. 171.
- [27] Química de los Compuestos de Coordinación de los Compuestos de Coordinación. [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Complejosysunomenclatura\\_13378.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Complejosysunomenclatura_13378.pdf).
- [28] F. A. Amaringo Villa, “Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes,” *Rev. Investig. Agrar. y Ambient.*, vol. 4, no. 2, p. 27, 2013, doi: 10.22490/21456453.982.
- [29] S. Cardona, “Reutilización y activación del coque de petróleo para remover metales en agua,” *Gestión y Ambient.*, vol. 9, no. 1, pp. 89–101, 2006.
- [30] K. Morales, “CARBÓN ACTIVADO PARA LA ADSORCIÓN DE ORO DE SOLUCIONES CIANURADAS A PARTIR DE CARBONES MINERALES,” *UNIVERSIDAD DEL VALLE*, vol. 87, no. 1,2. Santiago de Cali, pp. 149–200, 2017.