



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA USANDO CARBÓN
ACTIVADO MODIFICADO MEDIANTE TRATAMIENTO ÁCIDO**

POR

Catalina Sofía Torres Fernández

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción
para optar al título profesional de Ingeniera Civil Química

Profesores Guía:

Ximena García
Claudia Ulloa

Profesional Supervisor:

Felipe Valenzuela

Marzo 2024
Concepción (Chile)

© 2024 Catalina Sofía Torres Fernández

Resumen

La contaminación de agua con metales pesados representa un gran problema al medio ambiente y a los seres humanos debido a la toxicidad de estas especies. En la zona norte de Chile se presentan altas concentraciones de cobre, cadmio y plomo en ríos que abastecen agua potable. Dentro de las técnicas de remoción de estas especies en agua, la adsorción mediante carbón activado es una de las más efectivas. La adsorción de metales pesados en carbón activado ocurre principalmente en grupos funcionales oxigenados. La introducción de estos grupos en la superficie del carbón activado se realiza mediante tratamientos ácidos.

El objetivo general de este trabajo es evaluar el efecto de la modificación superficial con ácido nítrico de un carbón activado en la adsorción de cobre, cadmio y plomo en agua. Se ensayaron tres métodos distintos de acidificación de la superficie mediante los siguientes equipos: placa calefactora, baño María y rotavapor. Se modificó un carbón activado obtenido de neumáticos fuera de uso, con ácido nítrico 5M por 3 horas a 60°C. Se seleccionó como procedimiento óptimo el uso del rotavapor ya que permite mantener la solución de ácido nítrico y carbón activado en rotación constante y producir una mezcla homogénea. El material original (DMAC) y el modificado (DMAC-HNO₃), fueron caracterizados mediante adsorción-desorción de N₂ a 77K, punto de carga cero, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y mediante análisis termogravimétrico y espectroscopia de masa (TGA-MS). Para comparar el porcentaje de remoción de ambos adsorbentes se realizaron test de adsorción en solución monocomponente (solo un metal en solución). El DMAC-HNO₃ se sometió a ensayos de equilibrio y cinéticos en solución mono y multicomponente. Los datos experimentales fueron ajustados a modelos de isoterma (Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich) y a modelos cinéticos (pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula).

El DMAC-HNO₃ obtuvo un área superficial de 988 m² g⁻¹, siendo caracterizado como mesoporoso. Se comprobó el aumento de grupos carbonilos y ácidos carboxilos en la superficie del adsorbente luego del tratamiento con ácido nítrico. Por otro lado, se demostró un incremento del porcentaje de remoción de los metales en solución monocomponente empleando el DMAC-HNO₃ en comparación a DMAC; Pb(II) aumentó de 94,19% a 99,03%, Cu(II) de 27,90 ± 1,10% a 85,85 ± 0,44% y Cd(II) 5,95 ± 0,03% a 49,97 ± 3,14%. La isoterma de adsorción en solución monocomponente de los tres iones se ajustó al modelo de Freundlich. En solución multicomponente, el modelo de Freundlich se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales de Cu(II), mientras que, los datos experimentales de Cd(II) y Pb(II) no se ajustaron a ningún modelo. La cinética del Cu(II) en solución monocomponente se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden, mientras que Cd(II) y Pb(II) fueron mejor representados por el modelo de Elovich. La cinética en solución multicomponente de los tres iones fue mejor representada por el modelo de Elovich. Esto indica que el mecanismo limitante de la velocidad es la quimisorción de cada metal sobre la superficie del carbón activado. Por otra parte, se obtuvo una disminución de las capacidades

de adsorción de los tres metales en solución multicomponente. El estudio de la selectividad en solución multicomponente demostró que el material DMAC-HNO₃ es selectivo hacia Cu(II), obteniendo el siguiente orden de remoción: Cu(II) > Pb(II) > Cd(II).

A partir de estos resultados se comprueba la efectividad del tratamiento con ácido nítrico en la adsorción de metales pesados, no obstante, se sugiere profundizar en el proceso de adsorción mediante el estudio de variaciones de pH y las condiciones de modificación con ácido nítrico, que permita obtener capacidades de adsorción mayores en solución multicomponente.

Abstract

Water pollution by heavy metals represents a major problem to the environment and human beings due to the toxicity of these species. Rivers that supply drinking water in Northern Chile show high concentrations of copper, cadmium and lead. Among the methods for removal of heavy metals from water, adsorption onto activated carbon is considered one of the most effective. Heavy metals adsorption onto activated carbon is considered to mainly take place at oxygen containing functional groups. Acid treatment is used to introduce oxygen containing functional groups to the surface of the activated carbon.

The main objective of this work is to investigate the effect of nitric acid surface modification of an activated carbon on the adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution. Three different surface modification methods were tested using the following equipment: hot plate, water bath and rotary evaporator. An activated carbon based on end-of-life tires was treated with 5M nitric acid for 3 hours at 60°C. The rotary evaporator was selected as the optimal procedure since it can keep the nitric acid and activated carbon solution in constant rotation and produce a homogeneous mixture. The original material (DMAC) and the modified material (DMAC-HNO₃) were characterized by N₂ adsorption-desorption at 77K, point of zero charge, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and by thermogravimetric analysis and mass spectroscopy (TGA-MS). Adsorption tests were carried out in mono-component solution to compare the removal of both adsorbents. Equilibrium and kinetic tests were performed to evaluate the adsorption capacity of DMAC-HNO₃ in mono and multicomponent solution. Experimental data were fitted to Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models and pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion kinetic models.

The modified material resulted in a surface area of 988 m² g⁻¹ and a mesoporous structure. As a result of nitric acid modification, the amount of carbonyl groups and carboxylic acids on the surface of the adsorbent increased. There was an improvement in the percentage removal of metals in mono-component solution on DMAC adsorption compared to DMAC-HNO₃ where Pb(II) increased from 94,19% to 99,03%, Cu(II) from 27,90 ± 1,10% to 85,85 ± 0,44% and Cd(II) 5,95 ± 0,03% to 49,97 ± 3,14%. The adsorption isotherm in mono-component solution of the three metals was best fitted to Freundlich model. The adsorption isotherm in multicomponent solution of Cu(II) was best fitted to Freundlich model, while Cd(II) and Pb(II) did not fit to any model. The kinetics of Cu(II) in monocomponente solution fit the pseudo-second order model, while Cd(II) and Pb(II) were best represented by Elovich model. The kinetics of three ions in multicomponent solution were best represented by Elovich model. This indicates that the rate limiting mechanism is the chemisorption of each metal on the activated carbon surface. On the other hand, adsorption capacities of the three metals decreased in multicomponent solution. The selectivity sequence of heavy metal adsorption in multicomponent solution was in the order Cu(II) > Pb(II) > Cd(II).

From these results, it was show that modified activated carbon treated with nitric acid effectively removes heavy metals from water, however, it is suggested to further investigate the adsorption process by studying pH variations and modification conditions with nitric acid, to obtain greater adsorption capacities in multicomponent solution.

Índice

1	Introducción.....	1
2	Objetivos.....	2
2.1	Objetivo general.....	2
2.2	Objetivos específicos	2
3	Antecedentes teóricos	3
3.1	Metales pesados	3
3.2	Adsorción.....	4
3.2.1	Modelos de isotermas de adsorción.....	4
3.2.2	Modelos cinéticos de adsorción.....	6
3.3	Carbón activado	7
3.3.1	Caracterización superficial	8
3.4	Adsorción de metales pesados en carbón activado	10
3.4.1	Modificación superficial de carbón activado con ácido nítrico.....	10
4	Metodología.....	12
4.1	Modificación de carbón activado con ácido nítrico.....	12
4.1.1	Punto de carga cero.....	13
4.1.2	Test de adsorción	14
4.1.3	Selección de método de modificación	15
4.2	Caracterización del carbón activado	15
4.2.1	Área superficial.....	15
4.2.2	Punto de carga cero.....	15
4.2.3	Análisis FTIR	15
4.2.4	Análisis termogravimétrico y espectroscopia de masa.....	15
4.3	Test de adsorción	15
4.4	Isotermas de adsorción.....	16
4.5	Cinética de adsorción.....	17
5	Resultados y discusión	18
5.1	Modificación de carbón activado con ácido nítrico.....	18
5.1.1	Punto de carga cero.....	18
5.1.2	Test de adsorción	18
5.1.3	Selección método de modificación.....	19

5.2	Caracterización del carbón activado	19
5.2.1	Área superficial y distribución de tamaño de poros	19
5.2.2	Punto de carga cero.....	21
5.2.3	Análisis FTIR	21
5.2.4	Análisis termogravimétrico y espectroscopia de masa.....	22
5.3	Test de adsorción	24
5.4	Isotermas de adsorción.....	25
5.4.1	Ajuste de isoterma de adsorción monocomponente	26
5.4.2	Ajuste de isoterma de adsorción multicomponente.....	28
5.5	Cinética de adsorción.....	30
5.5.1	Ajuste de cinética de adsorción monocomponente.....	31
5.5.2	Ajuste de cinética de adsorción multicomponente	33
5.6	Selectividad del carbón activado en solución multicomponente	35
6	Conclusiones.....	38
7	Recomendaciones	39
8	Referencias	40
9	Anexo	43
9.1	Procedimiento test de adsorción	43
9.2	Procedimiento cinética de adsorción	43
9.3	Diagrama de Pourbaix	44
9.4	Datos isotermas de adsorción-desorción N ₂	44
9.5	Punto de carga cero.....	45
9.6	Cálculo porcentaje de remoción test de adsorción.....	47
9.7	Cálculo capacidad y porcentaje de remoción isotermas de adsorción.....	49
9.8	Cálculo capacidad y porcentaje de remoción cinética de adsorción.....	51

1 Introducción

La contaminación de agua con metales pesados representa un gran problema al medio ambiente y a los seres humanos debido a la toxicidad de estas especies y por la posibilidad de ser acumulados en organismos a través de la cadena alimentaria (Deng et al, 2017). Una vez que los metales pesados se acumulan hasta cierto nivel en el organismo, pueden producir alteraciones en las funciones fisiológicas y bioquímicas del cuerpo humano (X. Chen et al, 2022). Es por esto, que la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha fijado límites permisibles de concentración de diferentes metales pesados en aguas de consumo. Especies como cobre, cadmio y plomo poseen concentraciones máximas sugeridas de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$, $3 \mu\text{g L}^{-1}$ y $10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (OMS, 2018). En Chile, estas directrices son parte de la NCh 409/1 sobre agua potable (INN, 2006), cumpliendo el límite establecido por la OMS solo para cobre, mientras que cadmio y plomo poseen límites de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ y $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Estudios han reportado una gran contaminación de ríos que abastecen de agua potable a la zona norte debido a la industria minera, presentando concentraciones de cobre, cadmio y plomo sobre las directrices establecidas (Pizarro et al, 2010).

Existen diferentes métodos de remoción de metales pesados para el tratamiento de agua como el intercambio iónico, precipitación química, filtración por membranas y adsorción. Entre ellos, el proceso de adsorción posee ventajas debido a su buena selectividad, alta estabilidad, gran eficiencia de remoción, bajo costo y fácil operación (Wang et al, 2023). Dentro de los adsorbentes utilizados en este proceso, el carbón activado ha sido altamente estudiado, cuyo precursor más utilizado es el carbón mineral. Sin embargo, este requiere de grandes costos de inversión para aplicaciones a gran escala, por lo que se ha estudiado otro tipo de precursores de bajo costo, como los neumáticos fuera de uso. En Chile estos residuos han sido calificados como prioritarios por la Ley 20.920 que establece la Responsabilidad Extendida del Productor (Ley REP).

Por otra parte, para mejorar la capacidad de adsorción de metales pesados en carbones activados, existen diferentes modificaciones y técnicas de funcionalización mediante el uso de ácidos, bases, polímeros y otros agentes químicos que son aplicados después de la activación. Estas especies modifican el área superficial y los grupos funcionales superficiales del adsorbente. El tratamiento con ácido nítrico permite la interacción con los componentes minerales en el carbón activado debido a su capacidad de oxidación y corrosividad, aumentando la capacidad de adsorción de metales pesados como cobre, cadmio y plomo (Mariana et al, 2021).

En base a lo anterior, el objetivo general de esta memoria corresponde a evaluar el efecto de la modificación superficial con ácido nítrico de un carbón activado a base de neumáticos fuera de uso para la adsorción de cobre, cadmio y plomo en agua. Para ello, se estudiaron las características físicas y químicas superficiales del material que influyen en la capacidad de adsorción de estos contaminantes.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de la modificación superficial con ácido nítrico de un carbón activado a base de neumáticos fuera de uso en la adsorción de metales (Cu, Cd y Pb) en agua.

2.2 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de distintos métodos de modificación ácida de la superficie en la capacidad de adsorción de metales pesados en agua.
- Estudiar la influencia de las características físicas y químicas de carbones activados en su capacidad de adsorción de metales pesados en agua.
- Evaluar distintos modelos cinéticos y en el equilibrio para la adsorción mono y multicomponente de metales en agua.

3 Antecedentes teóricos

3.1 Metales pesados

Los metales pesados se presentan de forma natural en la corteza terrestre, generalmente combinados con otros elementos para formar diferentes compuestos. Sin embargo, también son generados por actividades industriales y son considerados una contaminación ambiental peligrosa. Estas especies pueden causar graves daños al medioambiente y a la salud de los seres humanos pues la mayoría de ellos son tóxicos, mutagénicos, cancerígenos y son capaces de bioacumularse en organismos. En las últimas dos décadas ha aumentado la concentración de metales como cobre, cadmio y plomo en ríos de la zona norte y central de Chile (Pizarro et al, 2010). Debido a esto, surge la necesidad de estudiar el comportamiento de estas especies. Las principales fuentes de contaminación y los daños a la salud del ser humano provocados por cobre, cadmio y plomo se muestran en la Tabla 1 (Wang et al, 2023; W. Chen et al, 2022).

Tabla 1. Fuentes de metales pesados y su daño al ser humano.

Metal pesado	Fuente principal	Daños a la salud humana
Cobre	Semiconductores, fabricación de productos electrónicos, galvanizados, etc.	Nauseas, diarrea, insuficiencia hepática y renal.
Cadmio	Aguas residuales industriales, residuos de baterías, estabilizadores plásticos, revestimiento anticorrosión de piezas de acero, etc.	Reblandecimiento óseo severo y disfunción visceral.
Plomo	Cosméticos, tuberías de agua, fundición, radiación radiactiva, equipos de protección contra rayos X, etc,	Anemia, trastornos neurológicos, lesiones renales.

En agua, los metales se encuentran en forma de cationes, aniones y complejos hidróxidos, dependiendo de las condiciones de oxígeno disuelto, pH o contenido de materia orgánica (Duan et al, 2020). El comportamiento de metales pesados solubles como cobre, cadmio y plomo es usualmente estudiado en su estado de oxidación +2, como Cu(II), Cd(II) y Pb(II).

Una de las fuentes principales de contaminación de agua con metales pesados en el norte de Chile corresponde a la actividad minera. Como resultado de continuas descargas de efluentes a ríos de la zona, se ha disminuido la calidad de estas redes de abastecimiento de agua potable de las comunidades cercanas. El río Elqui en la región de Coquimbo presentó una concentración media de 6082 $\mu\text{g L}^{-1}$, 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 147 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cobre, cadmio y plomo respectivamente, para muestras de agua entre los años 1987 y 2008 (Pizarro et al, 2010). Estas concentraciones se encuentran por sobre los límites establecidos por la NCh 409/1

sobre agua potable (INN, 2006). Existen diversas técnicas de remoción de metales pesados para el tratamiento de agua, donde destaca el proceso de adsorción, debido a su alta eficiencia y bajo costo.

3.2 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la transferencia de masa de un adsorbato a la superficie de un sólido (adsorbente). Este proceso ocurre en tres etapas; la primera etapa corresponde a la difusión externa, en donde el adsorbato se transfiere a través de la película líquida superficial que rodea las partículas del adsorbente. La segunda etapa es la difusión interna, la cual describe la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente y tercera etapa corresponde a la adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente (Wang & Guo, 2020).

La adsorción se clasifica en dos tipos: física y química. Esta clasificación depende de la fuerza de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. En la adsorción física o fisisorción, actúan fuerzas débiles como las fuerzas de London, interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de Van der Waals. Por otro lado, en la adsorción química o quimisorción existen fuerzas mayores pues el adsorbato y el adsorbente interactúan mediante enlaces covalentes e iónicos, a través de transferencia de electrones y reacciones químicas. En el caso de la adsorción química se forma una monocapa del adsorbato en el adsorbente, mientras que en la adsorción física se forman multicapas (X. Chen et al, 2022).

3.2.1 Modelos de isothermas de adsorción

Los modelos de adsorción son utilizados para estudiar los mecanismos de adsorción, capacidad de adsorción y propiedades del adsorbente. Las isothermas de adsorción se forman cuando un adsorbente y adsorbato entran en contacto durante un tiempo suficiente para que la concentración de la interfase esté en equilibrio dinámico con la concentración del adsorbato a temperatura constante (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). Los modelos de isothermas más utilizados se detallan a continuación:

- **Langmuir**

La isoterma de Langmuir es un modelo empírico cuya formulación se basa en cuatro suposiciones (Al-Ghouti & Da'ana, 2020):

1. La adsorción en la monocapa ocurre en la superficie homogénea del adsorbente.
2. El proceso de adsorción ocurre en un número finito de sitios.
3. Los sitios de adsorción son equivalentes e independientes.
4. No existen interacciones entre las moléculas del adsorbato.

Cuando un adsorbato es adsorbido en una superficie uniforme, la constante de equilibrio controla la distribución de los componentes entre las dos fases. Así, las capacidades de

adsorción y desorción son iguales en el equilibrio. La expresión que describe este modelo es la siguiente:

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

Donde q_e es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1}), q_m es la capacidad de adsorción máxima en la monocapa (mg g^{-1}), K_L es la constante de equilibrio de Langmuir (L mg^{-1}) y C_e es la concentración de adsorbato en el equilibrio (mg L^{-1}).

- **Freundlich**

La isoterma de Freundlich describe la adsorción como un proceso reversible y no ideal. La expresión de este modelo considera una superficie heterogénea de un adsorbente y una distribución exponencial de los sitios activos de adsorción:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2)$$

Donde K_F (mg g^{-1}) y n_F corresponden a las constantes de Freundlich del sistema, las cuales indican la capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción, respectivamente.

- **Temkin**

El modelo de Temkin se basa en la adsorción química y considera la interacción entre el adsorbente y adsorbato. Se asume que el calor de adsorción de todas las moléculas presentes en la capa disminuye linealmente a medida que aumenta la cobertura sobre el adsorbente, y que la energía de los enlaces se distribuye uniformemente (X. Chen et al, 2022). La ecuación de este modelo se expresa como:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A_T C_e) \quad (3)$$

Donde A_T es la constante de enlace en el equilibrio o constante térmica de Temkin (L mg^{-1}) y b_T es la constante de calor de adsorción (J mol^{-1}).

- **Dubinin-Radushkevich (D-R)**

El modelo de D-R asume que el mecanismo de adsorción está relacionado al llenado de poros; supone una estructura de multicapa caracterizada por fuerzas de van Der Waals aplicables a la adsorción física (X. Chen et al, 2022). La expresión que lo describe es:

$$q_e = q_{max} \exp \left(-k_{dr} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right) \quad (4)$$

Donde q_{\max} es la capacidad de adsorción máxima (mg g^{-1}), k_{dr} es la constante de la isoterma D-R ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$), T es la temperatura absoluta (K) y R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

La energía característica del sólido se calcula mediante:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{dr}}} \quad (5)$$

3.2.2 Modelos cinéticos de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción proporciona información sobre la velocidad de adsorción, el rendimiento del adsorbente y los mecanismos de transferencia de masa. Los modelos cinéticos principales se describen a continuación:

- **Pseudo-primer orden**

El modelo cinético de pseudo-primer orden asume que existe un proceso de adsorción física reversible (Duan et al, 2020). Considera que la velocidad de adsorción es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio y la concentración en un tiempo t . La expresión está dada por:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Donde q_t y q_e corresponden a la cantidad adsorbida a un tiempo t (min) y en el equilibrio (mg g^{-1}), respectivamente, y k_1 es la constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden (min^{-1})

- **Pseudo-segundo orden**

El modelo de pseudo-segundo orden considera que la interacción química entre adsorbatos y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente es responsable de la capacidad de adsorción de un adsorbente (Ebelegi et al, 2020). Este modelo está descrito por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Donde k_2 corresponde a la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

- **Elovich**

Este modelo es usado para describir procesos de adsorción que siguen una cinética de segundo orden bajo la suposición que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea y que la energía de activación aumenta con el tiempo de adsorción. Es

comúnmente usado para modelar adsorción química de gases en sólidos (Ebelegi et al, 2020; Wang & Guo, 2020). La siguiente ecuación representa el modelo de Elovich:

$$\frac{dq_t}{dt} = ae^{-bq_t} \quad (8)$$

Donde a es la constante de velocidad de adsorción inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) y b es un coeficiente relacionado al grado del llenado de la superficie y a la energía de activación de la quimisorción (g mg^{-1}).

- **Difusión intrapartícula**

Este modelo indica que el proceso de adsorción está gobernado por la etapa en la cual el mecanismo de difusión intrapartícula es el limitante de la velocidad. (Yousef et al, 2020). La expresión considera que la capacidad de adsorción es proporcional al tiempo elevado a 0,5, como sigue:

$$q_t = k_{WM}t^{1/2} + C \quad (9)$$

Donde k_{WM} es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) y C es el intercepto de un gráfico de q_t vs $t^{1/2}$.

3.3 Carbón activado

El carbón activado es un adsorbente que puede ser utilizado en diversas aplicaciones industriales tales como el tratamiento de aguas residuales, la recuperación de solventes, el soporte de catálisis y en las industrias petroquímica y farmacéutica (Sultana et al, 2022). Este material destaca por poseer alta porosidad, gran área superficial, una estructura porosa y superficie adaptable a funcionalizaciones (Muttill et al, 2023). Los poros del carbón activado siguen la clasificación de la IUPAC (Sing et al, 1985):

- i. Microporos: diámetro de poros menor a 2 nm.
- ii. Mesoporos: diámetro de poro entre 2 y 50 nm.
- iii. Macroporos: diámetro de poro mayor a 50 nm.

El carbón activado se prepara a partir de diferentes materiales con alto contenido de carbono a través de procesos de activación física o química. Los precursores que pueden usarse para la producción de carbón activado comercial a gran escala son el carbón mineral, madera, cáscaras de coco y polímeros sintéticos (Muttill et al, 2023). No obstante, se ha estudiado la utilización de otro tipo de precursores como los neumáticos fuera de uso. Mora (2023) preparó el material sólido “carbon black” como precursor, que fue obtenido a partir de la pirólisis de neumáticos mineros en desuso. Este material fue tamizado y desmineralizado para luego ser activado físicamente obteniendo un producto final con una alta área superficial de $997 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

3.3.1 Caracterización superficial

- **Isotermas de adsorción**

La isoterma de adsorción representa la cantidad de adsorbida de un fluido en función de la presión relativa y se puede clasificar en seis tipos según la IUPAC como se muestra en la Figura 1 (Sing et al, 1985).

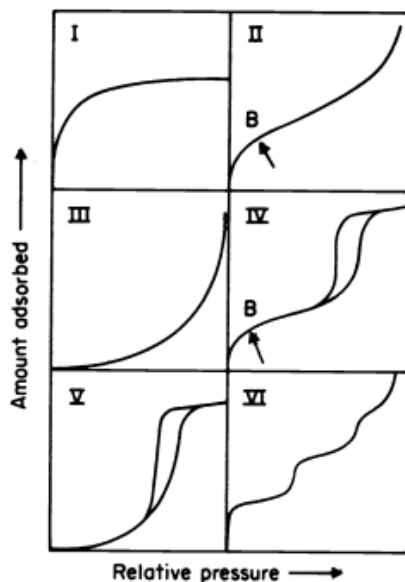


Figura 1. Isotermas de adsorción según la clasificación de IUPAC (Sing et al, 1985).

Las isotermas de adsorción se distinguen por las siguientes características:

1. Tipo I: característica de los sólidos microporosos con superficies externas relativamente pequeñas. La capacidad adsorbida se rige por la accesibilidad del volumen de los microporos. También es representativa de procesos de quimisorción.
2. Tipo II: representa la adsorción física monocapa-multicapa en sólidos macroporosos y no porosos. El punto B, a menudo se toma para indicar la etapa en la que se completa la cobertura monocapa y la adsorción en multicapa está por comenzar.
3. Tipo III: es característica de sólidos no porosos. La isoterma no tiene una rápida adsorción inicial del fluido y se producen cuando las fuerzas de adsorción en la primera monocapa son relativamente pequeñas (Chang, 2016). Estas isotermas no son comunes.
4. Tipo IV: posee un ciclo de histéresis que es asociado a la condensación capilar en sólidos mesoporosos. Al igual que en la isoterma de tipo II, el punto B representa la cobertura de la monocapa y el posterior inicio de la adsorción en la multicapa.
5. Tipo V: es una isoterma poco común, se presenta cuando las interacciones adsorbente-adsorbato son débiles.

6. Tipo VI: describe la adsorción multicapa de una superficie no porosa uniforme. Su estructura posee escalones, cuya altura representa la capacidad de adsorción de cada capa.

- **Ecuación de BET**

El modelo de isothermas de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es utilizado para representar adsorción de gases en materiales sólidos. Este modelo describe un proceso de adsorción física y supone una adsorción en multicapa (Hu et al, 2023). La expresión lineal de la ecuación de BET está dada por:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (10)$$

Donde, P es la presión absoluta, P₀ corresponde a la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción, V es la cantidad de gas adsorbido a la presión P, V_m es la cantidad de gas requerido para formar una monocapa en la superficie del adsorbente a la presión P y c es el coeficiente de adsorción, el cual es función del calor de adsorción de la primera capa adsorbida (Chang, 2016). Por medio de una gráfica de P/V(P₀-P) versus la presión relativa P/ P₀, se obtienen los valores de V_m y c. El rango de linealidad de BET es de presiones relativas entre 0,05 a 0,35 (Hu et al, 2023).

- **Área superficial**

El área superficial de un adsorbente está relacionada con la capacidad de adsorción. A partir del modelo de BET se determina el volumen de la monocapa y se multiplica por la sección de área de una molécula de gas adsorbido, comúnmente nitrógeno (N₂). La expresión utilizada es:

$$A_{BET} = V_m a_m N_A \quad (11)$$

- **Distribución de tamaño de poros**

La distribución de tamaño de poros es determinada a partir de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción. Estos datos pueden ser analizados en el software SAIEUS, el cual se basa en la técnica NLDFT (Non-Local Density Functional Theory), en donde se utilizan isothermas simuladas de distinta porosidad (Mora, 2023).

- **Punto de carga cero**

El punto de carga cero (pH_{PZC}) de un sólido, se define como el punto en el cual el potencial de carga es cero, es decir, las cargas negativas y positivas superficiales (internas y externas) de un sólido son iguales. También se define como el valor de pH por encima del cual toda la superficie de las partículas del sólido se encuentra cargada negativamente (López-Ramón et

al, 1999). Este parámetro permite determinar la afinidad de un adsorbente por un adsorbato en una solución.

3.4 Adsorción de metales pesados en carbón activado

En el proceso de adsorción de metales pesados en carbón activado, las características superficiales de dicho adsorbente influyen en la capacidad de adsorción. Aunque el área superficial es un factor importante, la química superficial puede representar un papel fundamental debido a la afinidad por los contaminantes. La variedad de grupos funcionales en la superficie del carbón activado tales como carboxilos, hidroxilos, carbonilos y grupos aminos, poseen cargas diferentes y presentan una buena afinidad por los cationes de metales pesados (Mariana et al, 2021). Además, el intercambio de cationes depende del pH superficial del adsorbente, por ende, un carbón activado ácido será más adecuado para la adsorción de cationes como Cu(II), Cd(II) y Pb(II) (Muttill et al, 2023). Debido a lo anterior, se ha estudiado la aplicación de ácidos a carbones activados para modificar los grupos funcionales superficiales y su área superficial.

3.4.1 Modificación superficial de carbón activado con ácido nítrico

La modificación con ácido nítrico corresponde a un tratamiento de oxidación del carbón activado, que busca aumentar la cantidad de grupos oxigenados (hidroxilos, carboxilos, carbonilos y lactonas) en la superficie del adsorbente. Los grupos carboxilos pueden actuar como agentes quelante con los cationes metálicos y su hidrógeno puede ser intercambiado con los cationes metálicos (Wang et al, 2023). El proceso de modificación consiste en el contacto del carbón activado con una solución de ácido nítrico concentrada a temperatura ambiente o a mayores temperaturas por tiempos prolongados.

W. Chen et al (2022) estudió la adsorción de Cu(II) en carbón activado (AC) mediante el tratamiento con ácido nítrico 7N a 80°C por 3 horas. Se utilizó un sistema de reflujo y se usó una razón de 10 mL de ácido nítrico por 1 gramo de carbón activado. El producto (OAC) se lavó con agua destilada hasta obtener un pH constante y fue secado a 60°C en una estufa por 24 horas. Mediante la caracterización de los carbones, se obtuvo una disminución del área superficial y volumen de poros luego de la modificación con ácido nítrico. AC posee un área de 1464 m² g⁻¹ y volumen de poros de 1,17 cm³ g⁻¹, mientras que OAC tiene un área de 996 m² g⁻¹ y volumen de poros de 0,56 cm³ g⁻¹. Esto está relacionado a la introducción de grupos funcionales dentro de los poros del carbón activado luego del tratamiento y a la baja estabilidad de los enlaces alifáticos que son oxidados. El incremento de los grupos ácidos oxigenados en la superficie del carbón activado fue comprobado mediante el método de titulación Boehm. Por otro lado, los ensayos de adsorción demostraron que ambos materiales son representados por el modelo de isoterma de Langmuir, obteniendo una mayor capacidad de adsorción máxima q_m para OAC (53,99 mg g⁻¹) que para AC (25,04 mg g⁻¹). Finalmente, los datos experimentales fueron ajustados satisfactoriamente al modelo cinético de pseudo-segundo orden, el cual es controlado por interacciones químicas.

Bian et al (2015) modificó un carbón activado comercial (AC) con ácido nítrico 10 M a 90°C por 3 horas en un sistema de reflujo. La mezcla fue filtrada y lavada con agua destilada hasta obtener un pH constante y luego se secó a 110°C para obtener el producto AC-T. Se caracterizaron los carbones mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), concluyendo que luego de la oxidación se produce un aumento de los grupos funcionales oxigenados en la superficie del material. Además, se determinó el punto de carga cero, obteniendo valores de 3,3 y 3,0 para AC y AC-T, respectivamente. Esto indica que el tratamiento con ácido nítrico aumenta la acidez de AC-T debido a la formación de grupos funcionales oxigenados. Por otra parte, el valor de q_m del modelo de Langmuir es de 16,20 mg g⁻¹ para AC y 25,13 mg g⁻¹ para AC-T, demostrando la importancia de los grupos funcionales oxigenados en la adsorción de Cd(II). Además, el modelo cinético de pseudo-segundo orden es apropiado para predecir el comportamiento de la adsorción de cadmio en AC-T. Por lo tanto, la adsorción química desempeña un papel importante en la interacción de iones de cadmio con los grupos funcionales oxigenados de AC-T.

Baby et al (2021) modificó un carbón activado elaborado a partir de residuos agrícolas con ácido nítrico 4M, obteniendo el producto FAC. El material presentó una disminución del área superficial, de 1099 m² g⁻¹ (AC) a 700 m² g⁻¹ (FAC). Se estudió la adsorción de distintos metales pesados en solución monocomponente, entre ellos Cd(II) y Pb(II). Los análisis de isotermas de adsorción demostraron que cadmio y plomo siguen el modelo de isoterma de Freundlich, por lo cual la superficie del FAC es heterogénea y los iones de los metales son adsorbidos en la superficie. Finalmente, el modelo cinético de pseudo-segundo orden se ajustó a los datos experimentales de cadmio y plomo, lo que implica que la adsorción química predomina en el proceso.

Por último, Song et al (2010) estudió la adsorción de Pb(II) en un carbón activado (AC) a base de cáscaras de coco, mediante el tratamiento con ácido nítrico 5 M a 90°C por 4 horas. Se utilizó un sistema de reflujo y se usó una razón de 10 mL de ácido por 1 gramo de carbón activado. El producto (AC5) se lavó con agua pura hasta obtener un pH constante y fue secado a 105°C en una estufa por 24 horas. El área superficial disminuyó de 1245 m² g⁻¹ a 1070 m² g⁻¹, lo cual puede ser atribuido a la restricción de los poros disponibles para la adsorción de N₂ debido a la formación de grupos funcionales oxigenados en la entrada y/o paredes de los microporos de. El pH_{PZC} disminuyó de 10,1 a 3,1, debido al incremento de grupos ácidos que contienen oxígeno en la superficie del carbón. El aumento de grupos funcionales oxidados se demostró mediante espectro FTIR y titulación Boehm. La isoterma de adsorción de ambos materiales se ajustó al modelo de Langmuir, obteniendo un aumento de la capacidad máxima de adsorción de Pb(II) de 17,19 a 40,12 mg g⁻¹. Estos resultados demuestran la afectividad del tratamiento con ácido nítrico.

4 Metodología

En la Figura 2 se muestran las etapas generales de la metodología utilizada en este trabajo, las cuales son detalladas en las siguientes secciones.

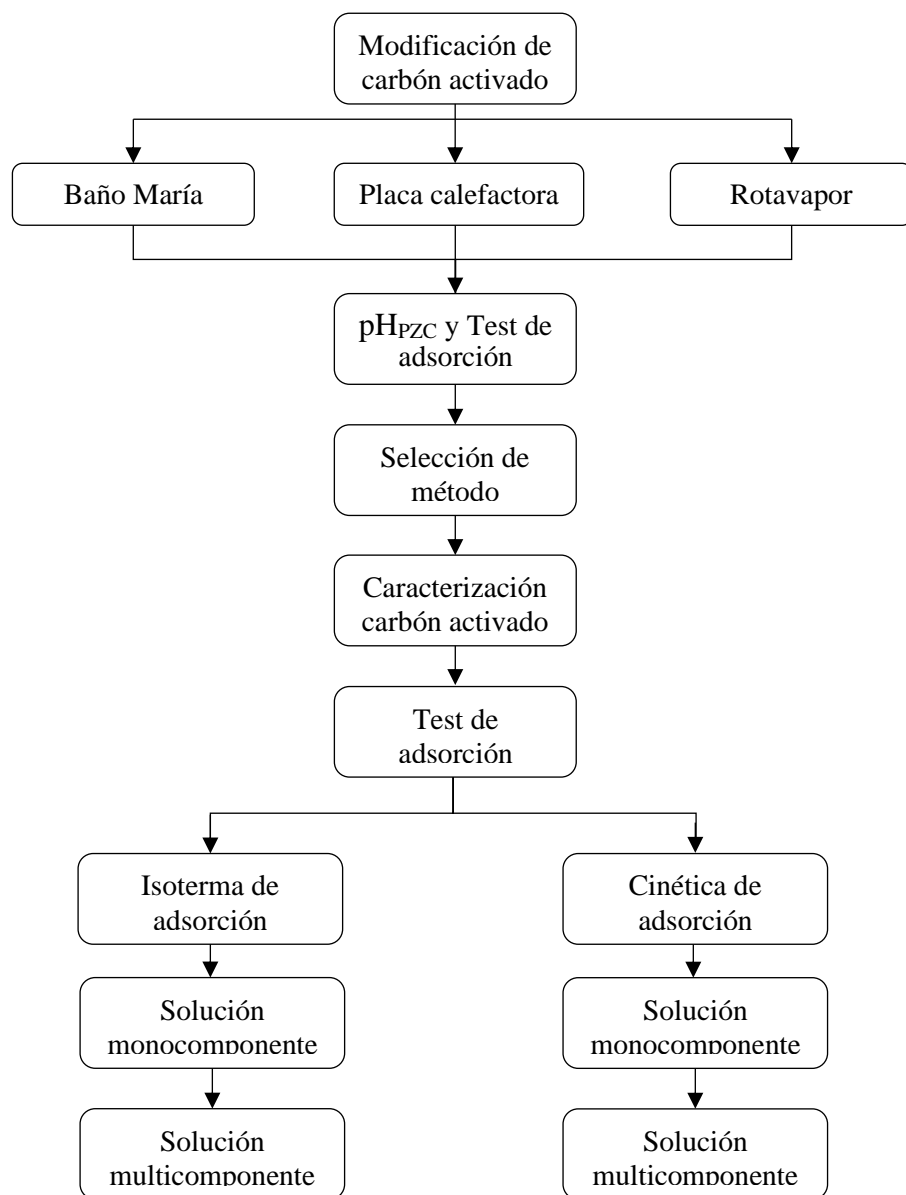


Figura 2. Diagrama de flujo metodológica.

4.1 Modificación de carbón activado con ácido nítrico

El carbón activado empleado fue preparado según Mora (2023), donde se utilizó neumáticos mineros en desuso como precursor, previamente desmineralizado y activado físicamente, obteniendo el producto denominado DMAC. La activación se llevó a cabo en un horno rotatorio Carbolite HTR, bajo una atmósfera de N₂ a un flujo de 200 ml STP/min, desde

temperatura ambiente hasta alcanzar 1000°C, con una rampa de calentamiento de 5°C/min, de duración aproximada de 3 h. Luego, el enfriamiento se realizó en atmósfera de N₂ durante 16 h (Mora, 2023).

La modificación de DMAC fue evaluada en los equipos mostrados en la Figura 3. El equipo baño María y placa calefactora se encuentran en el Centro de Ciencias Ambientales EULA Chile. El equipo rotavapor se encuentra en el Laboratorio CarboCat del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción.

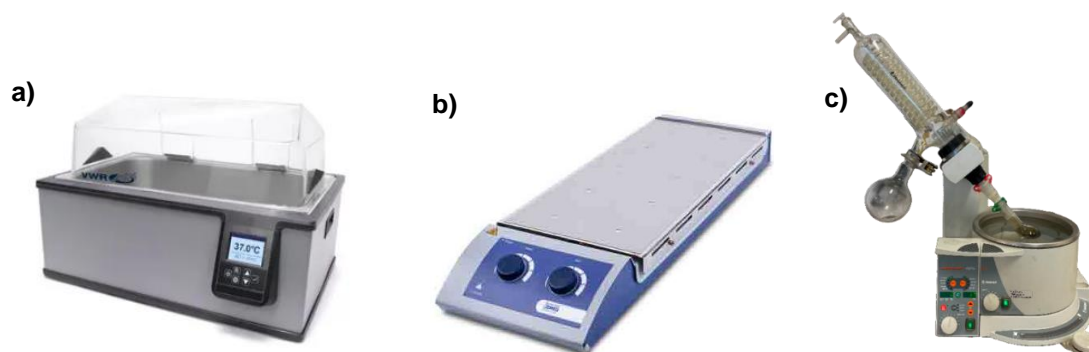


Figura 3. Equipos (a) Baño María digital WB20 de VWR (b) Placa calefactora S10 de Winkler (c) rotavapor Laborota 4002 de Heidolph.

En cada modificación se puso en contacto 2 g de DMAC y 20 ml de HNO₃ de concentración 5M. En el baño María se usó un frasco duran schott de 100 ml sellado y se sumergió en el baño de agua a 60°C por 3 horas. En la placa calefactora se usó un vaso precipitado de 100 ml y la solución se calentó hasta 60°C aproximadamente (sin agitación), por 3 horas. La temperatura de la solución se midió con un termómetro. En el rotavapor se usó un matraz de fondo redondo de 100 ml. Este se dispuso en el rotavapor y la solución se calentó hasta 60°C por 3 horas a 180 rpm. La modificación en el baño María y placa calefactora se realizó bajo una campana extractora de gases.

Posteriormente, la mezcla se dejó enfriar por 30 minutos para luego filtrar a vacío bajo una campana extractora de gases. El carbón activado se lavó con 5 L de agua destilada hasta obtener un pH constante de 5. El producto obtenido se denominó de acuerdo con el equipo usado en el tratamiento; DMAC-BM (Baño María), DMAC-P (Placa calefactora) y DMAC-RV (Rotavapor). El material fue secado en una estufa a 105°C por 24 horas y luego almacenado en un desecador para usos posteriores.

4.1.1 Punto de carga cero

Para determinar el punto de carga cero (pH_{PZC}) se utilizó el método de pH variable o método drift (López-Ramón et al, 1999). Se prepararon soluciones de 25 ml de NaCl 0,01M en frascos de 100 ml y se ajustó el pH entre 1 y 12, utilizando un pH metro serie S-610L Peak Instruments. Para ajustar el pH se emplearon soluciones de HCl y NaOH, ambas a 0,1 M. A cada solución se le añadió 0,075 g de carbón activado y luego fueron agitadas en un shaker

a temperatura ambiente por 48 horas. Transcurrido este tiempo, se midió el pH final de cada muestra. Finalmente, se graficaron los pH finales en función de los pH iniciales y se obtuvo una curva, cuya intersección con una recta de pendiente unitaria corresponde al valor del pH_{PZC} .

4.1.2 Test de adsorción

Se prepararon soluciones madre de cada metal de concentración de 1000 mg L^{-1} . Para ello se diluyeron en agua Milli-Q las siguientes sales: $0,03929 \text{ g}$ de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ g en 1 L , $0,2744 \text{ g}$ de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 1 L y $0,1464 \text{ g}$ de PbSO_4 en 1 L , obteniendo las soluciones de $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ y $\text{Pb}(\text{II})$, respectivamente. A partir de las soluciones madre se prepararon soluciones de 100 mg L^{-1} de cada metal.

Se realizaron test de adsorción en solución monocomponente empleando los materiales DMAC-BM, DMAC-P y DMAC-RV. A continuación, se detalla el procedimiento:

- i. Se diluyeron 4 ml de cada solución de 100 mg L^{-1} en un volumen total de 4 L de solución monocomponente, para obtener una concentración de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada metal pesado.
- ii. Se preparó un buffer de fosfato de pK_a de $7,2$ en 1 L , utilizando $1,3609 \text{ g}$ de KH_2PO_4 y $1,7418 \text{ g}$ de K_2HPO_4 . Esta solución se agregó al volumen total de solución de cada metal.
- iii. Se agregaron $0,05 \text{ g}$ de cada carbón en 6 frascos de vidrio ámbar cada uno, para obtener una dosis de 100 mg L^{-1} .
- iv. Se extrajeron 500 ml de la solución de cada metal pesado en cada frasco y se agregaron a las 2 muestras de cada carbón.
- v. Se sellaron los frascos y se mantuvieron en agitación en un shaker por 24 horas a temperatura ambiente.
- vi. Luego de cumplir con el tiempo de agitación, se extrajo 50 ml de muestra de cada frasco utilizando jeringas plásticas de 20 ml provistas con filtros de membranas de $0,22 \mu\text{m}$.
- vii. Se determinó la concentración de los metales de cada muestra.

La concentración final de cada muestra fue medida mediante Espectrometría con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) en el Laboratorio de Ensayos del Centro de Ciencias Ambientales EULA Chile.

El porcentaje de remoción (%R) fue calculado usando la ecuación 12.

$$\% R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (12)$$

Donde, C_0 es la concentración inicial de la solución (mg L^{-1}) y C_e es la concentración en el equilibrio (mg L^{-1}).

4.1.3 Selección de método de modificación

Se seleccionó como equipo óptimo para modificación aquel que presente una mayor eficiencia de adsorción y que asegure un producto homogéneo. El producto final fue denominado DMAC-HNO₃.

4.2 Caracterización del carbón activado

4.2.1 Área superficial

Las características superficiales del carbón activado fueron determinadas mediante la aplicación del método de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en el equipo Gemini VII 2390t Adsorption Analyzer de Micromeritics. Este equipo entrega la isoterma de adsorción y desorción, la cual permite determinar el área superficial BET, volumen total de poros y distribución de tamaño de poros.

4.2.2 Punto de carga cero

Se siguió el procedimiento descrito en la sección 4.1.1.

4.2.3 Análisis FTIR

Para estudiar la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los carbones activados, se realizó un análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en el Centro de Microscopía Avanzada Bio Bio (CMA) de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad de Concepción. Las mediciones se realizaron utilizando un equipo FT-IR Spectrum Frontier / Spotlight 400, Perkin Elmer.

4.2.4 Análisis termogravimétrico y espectroscopia de masa

Se efectuó un estudio termogravimétrico en combinación con espectroscopia de masas (TGA-MS). Este método permite realizar un análisis de los materiales de carbono donde los grupos funcionales superficiales que contienen oxígeno son desorbidos como CO y CO₂. Las mediciones se llevaron a cabo en la Royal Military Academy de Bélgica mediante un analizador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/DSC 3+ y un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum ThermoStar. Las muestras de DMAC y DMAC-HNO₃ fueron secadas mediante el uso de argón a 80 ml min⁻¹ a 120 °C por una hora. Luego, se llevó a cabo un paso térmico dinámico bajo la misma atmósfera de argón desde 120 °C hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 5 K/min para analizar la descomposición del carbono a través de CO y CO₂ (Melo, 2022).

4.3 Test de adsorción

Se realizaron test de adsorción en solución monocomponente empleando los materiales DMAC y DMAC-HNO₃, de acuerdo con el procedimiento de la sección 4.1.1. El detalle se presenta en el Anexo 9.1.

4.4 Isotermas de adsorción

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción en el equilibrio para determinar la isoterma de adsorción de Cd(II), Cu(II) y Pb(II) sobre el carbón modificado DMAC-HNO₃ tanto para soluciones mono como también multicomponente. El procedimiento experimental de la isoterma de adsorción monocomponente se detalla a continuación:

- i. Se diluyeron 10 ml de cada solución de 100 mg L⁻¹ en un volumen total de 10 L de solución monocomponente, para obtener una concentración de 100 µg L⁻¹ de cada metal pesado.
- ii. Se preparó un buffer de fosfato de pKa de 7,2 en 1 L, utilizando 3,4023 g de KH₂PO₄ y 4,3545 g de K₂HPO₄. Esta solución se agregó al volumen total de cada metal.
- iii. Se agregó la masa de carbón a cada muestra en frascos de vidrio ámbar, para obtener las dosis de carbón activado mostradas en la Tabla 2.
- iv. Se agregó 1 L de la solución de cada metal pesado en las primeras 6 muestras y 0,5 L en las 6 siguientes.
- v. Se sellaron los frascos y se mantuvieron en agitación en un shaker por 168 horas o 1 semana.
- vi. Luego de cumplir con el tiempo, se extrajeron 50 ml de cada frasco utilizando jeringas plásticas de 5 ml provistas con filtros de membranas de 0,22 µm.
- viii. Se determinó la concentración de los metales en el equilibrio (C_e) de cada muestra.

El procedimiento experimental para obtener la isoterma de adsorción multicomponente se diferencia sólo en el primer paso (i). En este caso, se preparó una solución multicomponente que contenía Cd(II), Cu(II) y Pb(II) con concentración de 100 µg L⁻¹ de cada uno. Para ello se diluyeron 10 ml de cada solución de 100 mg L⁻¹ en un volumen total de 10 L. Luego de esto, se siguió el mismo procedimiento.

Tabla 2. Dosis y masa utilizada para isotermas de adsorción mono y multicomponente.

Muestra	Dosis (mg L ⁻¹)	Masa CA (g)	Muestra	Dosis (mg L ⁻¹)	Masa CA (g)
1	5	0,0050	7	70	0,0350
2	5	0,0050	8	70	0,0350
3	10	0,0100	9	100	0,0500
4	10	0,0100	10	150	0,0750
5	30	0,0300	11	200	0,1000
6	50	0,0500	12	200	0,1000

Utilizando los resultados obtenidos, se calculó la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) mediante la ecuación 13 y se modelaron las isotermas de adsorción empleando el software OriginPro 2023. Se analizó el coeficiente de distribución (R²) obtenido del ajuste de diferentes modelos (Langmuir, Freundlich, entre otros) y los parámetros obtenidos mediante el diagrama de Taylor (desviación estándar, raíz del error cuadrático medio (RMSD) y

coeficiente de correlación) para seleccionar aquel modelo que representa mejor los datos experimentales.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (13)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de la solución (mg L^{-1}), C_e es la concentración en el equilibrio (mg L^{-1}), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g).

Se estudió la selectividad de DMAC- HNO_3 hacia metales en solución multicomponente sobre el carbón activado empleando la ecuación 14. Este estudio, analiza un metal objetivo (i) y un metal interferente (j), siguiendo la metodología de Maity et al (2023):

$$\alpha_j^i = \frac{q_{ei}/C_{ei}}{q_{ej}/C_{ej}} \quad (14)$$

4.5 Cinética de adsorción

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción de metales sobre el carbón modificado, los cuales permitieron determinar la capacidad de adsorción de los metales a diferentes tiempos de contacto entre el adsorbente y el adsorbato. El procedimiento experimental se detalla en el Anexo 9.2.

Utilizando los resultados obtenidos, se calculó la capacidad de adsorción en el tiempo t (q_t) mediante la ecuación 15 y se modeló la cinética de adsorción empleando el software OriginPro 2023. Se analizó el coeficiente de distribución (R^2) obtenido al aplicar diferentes modelos (pseudo primer orden, pseudo segundo orden, entre otros) y los parámetros obtenidos mediante el diagrama de Taylor (desviación estándar, raíz del error cuadrático medio (RMSD) y coeficiente de correlación), para establecer aquel que representa de mejor manera los datos experimentales.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (15)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de la solución (mg L^{-1}), C_t es la concentración en el tiempo t (mg L^{-1}), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g).

5 Resultados y discusión

5.1 Modificación de carbón activado con ácido nítrico

5.1.1 Punto de carga cero

La Tabla 3 presenta los valores del punto de carga cero de DMAC (Mora, 2023) y los carbones modificados. Las curvas de determinación se encuentran en el Anexo 9.5. Se puede observar que mediante el tratamiento con ácido nítrico disminuye el punto de carga cero. Song et al (2010) obtuvo una disminución de pH_{PZC} de 10,1 a 3,1 luego de la modificación de un carbón activado con HNO_3 5M. Estos resultados son profundizados en la sección 5.2.2.

Tabla 3. Punto de carga cero para distintos carbones activados.

Carbón activado	pH_{PZC}
DMAC	6,87
DMAC-BM	2 a 3
DMAC-P	2 a 3
DMAC-RV	2 a 3

5.1.2 Test de adsorción

La Figura 4 presenta los resultados obtenidos de porcentaje de remoción de los tres metales bajo estudio empleando los materiales DMAC-BM, DMAC-P y DMAC-RV. El porcentaje de remoción de Cu(II) es mayor para los materiales DMAC-P y DMAC-RV, obteniendo resultados cercanos al 90%. En el caso de Cd(II), se observa un mayor porcentaje empleando los materiales DMAC-BM y DMAC-P. Este último tuvo el porcentaje mayor de un $97,72 \pm 0,48$ %. Por otro lado, Pb(II) obtuvo un 100% de remoción en los tres materiales. Estos resultados demuestran la efectividad del carbón activado.

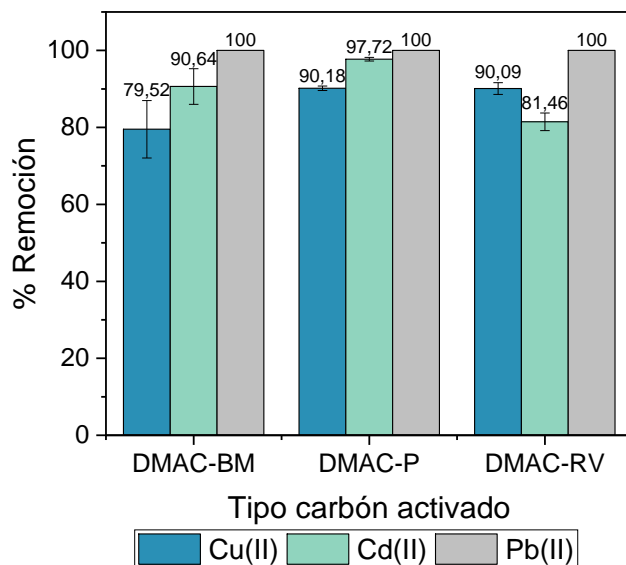


Figura 4. Test de adsorción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) con DMAC-BM, DMAC-P y DMAC-RV. Dosis de 100 mg L^{-1} . $C_{0,Cu}$: $0,095 \text{ mg L}^{-1}$ (pH 7). $C_{0,Cd}$: $0,095 \text{ mg L}^{-1}$ (pH 6). $C_{0,Pb}$: $0,085 \text{ mg L}^{-1}$ (pH 7).

5.1.3 Selección método de modificación

Aunque se obtuvieron los mayores porcentajes de remoción mediante DMAC-P, la placa calefactora no es un método óptimo pues este equipo no permite configurar la temperatura. En cambio, los equipos baño María y rotavapor pueden mantener una temperatura constante a través de la configuración digital. No obstante, el rotavapor presenta la ventaja de mantener la solución en rotación constante, lo que puede producir una mezcla homogénea del HNO₃ y el carbón activado. Por lo tanto, el rotavapor fue seleccionado para la modificación del carbón activado.

5.2 Caracterización del carbón activado

5.2.1 Área superficial y distribución de tamaño de poros

La Figura 5 presenta la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y la distribución de poros del carbón activado original (DMAC) y el modificado (DMAC-HNO₃). La isoterma obtenida para ambos materiales puede ser clasificada como tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos. Sobre presiones relativas de 0,9 se presenta un ciclo de histéresis, característica de este tipo de isotermas.

A partir de los datos de la isoterma de adsorción, se obtuvieron los resultados de la Tabla 4. El área superficial de BET de DMAC es de 1011 m² g⁻¹, mientras que DMAC-HNO₃ presenta un área de 988 m² g⁻¹. El área luego de la modificación disminuye un 2,3%, lo cual puede ser atribuido a la restricción de los poros disponibles para la adsorción de N₂ debido a la formación de grupos funcionales oxigenados en la entrada y/o paredes de los microporos (Song et al, 2010). En la distribución de tamaño de poros de DMAC-HNO₃ de la Figura 5b, se observa un pico característico entre 4 y 20 Å, correspondiente a microporos. Dentro de este rango, DMAC presenta un pico más prominente. Este comportamiento puede ser evidenciado en los resultados obtenidos de la Tabla 4, donde DMAC y DMAC-HNO₃ tienen un volumen de microporos de 0,339 cm³ g⁻¹ y 0,330 cm³ g⁻¹, respectivamente.

Song et al (2010) reportó una disminución del 14% de área superficial (1245 a 1070 m² g⁻¹) luego de la modificación con HNO₃ 5 M a 90°C por 4 horas en un sistema de reflujo, de un carbón microporoso a base de cáscaras de coco. Por otro lado, Somyanonthanakun et al (2023) obtuvo un 30% de reducción de área superficial (767 a 535 m² g⁻¹) de un carbón activado mesoporoso a base de residuos de caña de azúcar con ácido nítrico 4 M a 80°C por 4 horas en un sistema de reflujo. La disminución obtenida de área BET para DMAC- HNO₃ es menor a la reportada en la literatura, lo que sugiere que las condiciones experimentales utilizadas en este estudio no influyen considerablemente en la estructura porosa del adsorbente.

Tabla 4. Resultados de área superficial y volumen de poros para DMAC y DMAC-HNO₃.

Carbón activado	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Volumen de microporos (cm ³ g ⁻¹)
DMAC	1011	0,605	0,339
DMAC-HNO ₃	988	0,603	0,330

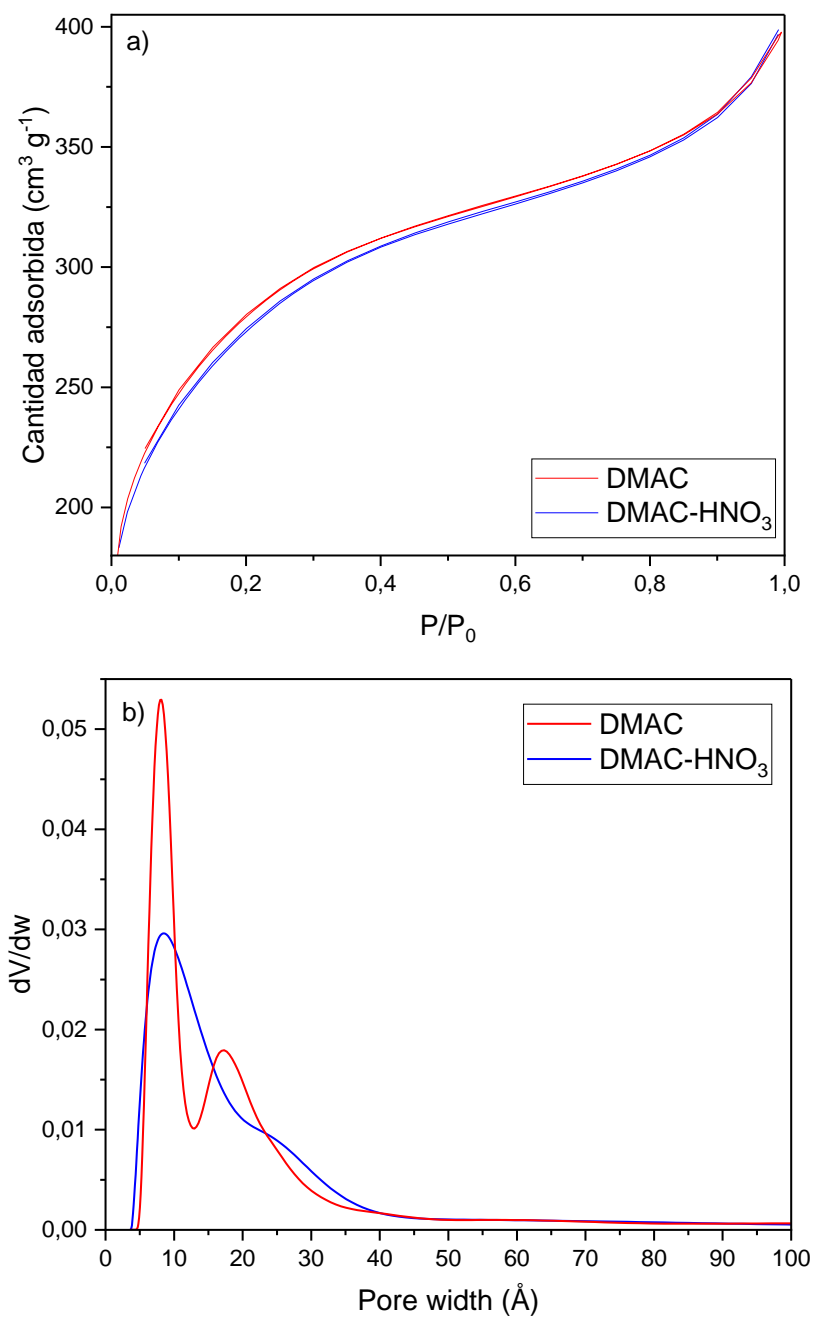


Figura 5. (a) Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (b) distribución de tamaño de poros para DMAC y DMAC-HNO₃

5.2.2 Punto de carga cero

En la Figura 6 se observa la curva de determinación del punto de carga cero para el carbón activado original y el modificado. El material DMAC- HNO_3 presenta una leve variación en los puntos de pH entre 2 y 3, y una disminución de los puntos posteriores. Así, se puede establecer que el pH_{PZC} del material DMAC- HNO_3 se encuentra entre 2 y 3.

En el caso del material DMAC, se obtuvo un pH_{PZC} de 6,87 (Mora, 2023), cuyo valor disminuye luego del tratamiento con HNO_3 debido a la oxidación de grupos funcionales en la superficie del DMAC- HNO_3 , resultando en un pH_{PZC} ácido. Dado que se trabaja con un pH de solución igual a 7, el material se encuentra cargado negativamente. El punto de carga cero obtenido mediante la modificación es favorable para la adsorción de Cu(II) , Cd(II) y Pb(II) , pues estas especies se encuentran cargadas positivamente, lo que promueve la adsorción electrostática de los iones metálicos (Lv et al, 2018).

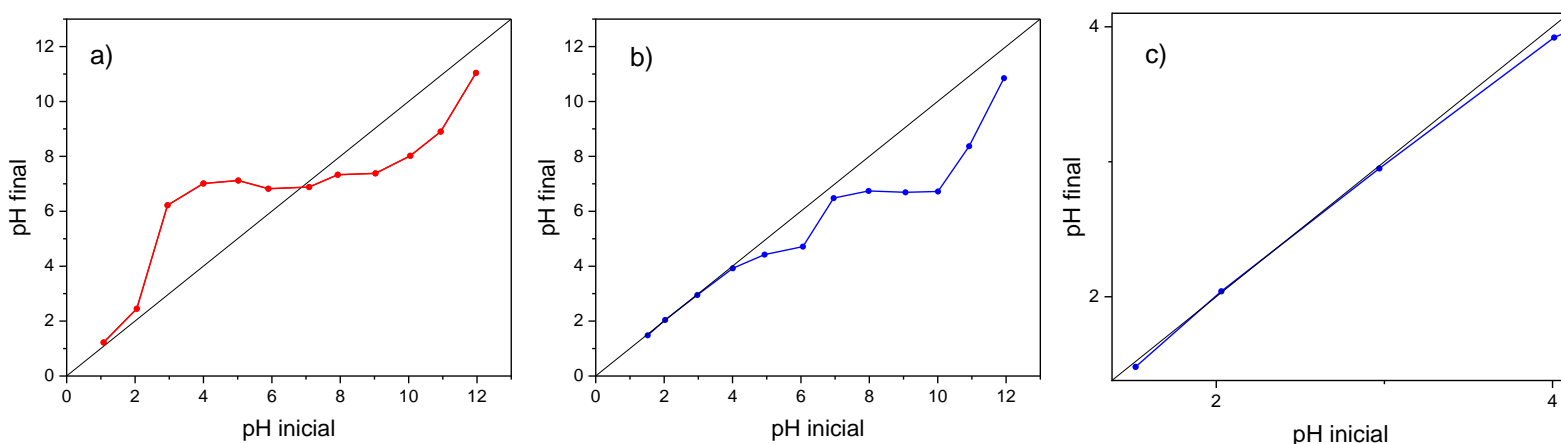


Figura 6. Punto de carga cero. (a) DMAC pH iniciales de 1 a 12 (Mora, 2023). (b) DMAC- HNO_3 pH iniciales de 1 a 12. (c) DMAC- HNO_3 Zoom pH iniciales 1 a 4.

5.2.3 Análisis FTIR

En la Figura 7 se presentan los espectros promedio de los materiales DMAC y DMAC- HNO_3 . En el rango de ondas de 3500 y 3300 cm^{-1} se observa una banda amplia y de gran intensidad para DMAC- HNO_3 , característica de enlaces O-H, perteneciente a grupos hidroxilos y que puede representar la existencia de grupos carboxilos superficiales y la adsorción de agua (Song et al, 2010). Esta banda se manifiesta con menor intensidad en el carbón activado sin modificar, lo cual puede ser atribuido a la introducción de nuevos grupos carboxilos mediante la oxidación con ácido nítrico en DMAC- HNO_3 , que proporcionan sitios activos adicionales para el proceso de adsorción.

En el espectro del material modificado se presenta la banda de ondas de 2919 cm^{-1} correspondiente enlaces C-H, mientras que la banda alrededor de 1580 cm^{-1} se puede asignar al estiramiento de aromáticos acoplado a grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) altamente conjugados con enlaces de hidrógeno (Song et al, 2010). Desde la onda 1400 a 400 cm^{-1} se ubica la región

digital, zona característica para cada compuesto, donde se encuentran bandas de estiramiento del grupo C-O alrededor de los 1090 cm^{-1} para ambos carbonos.

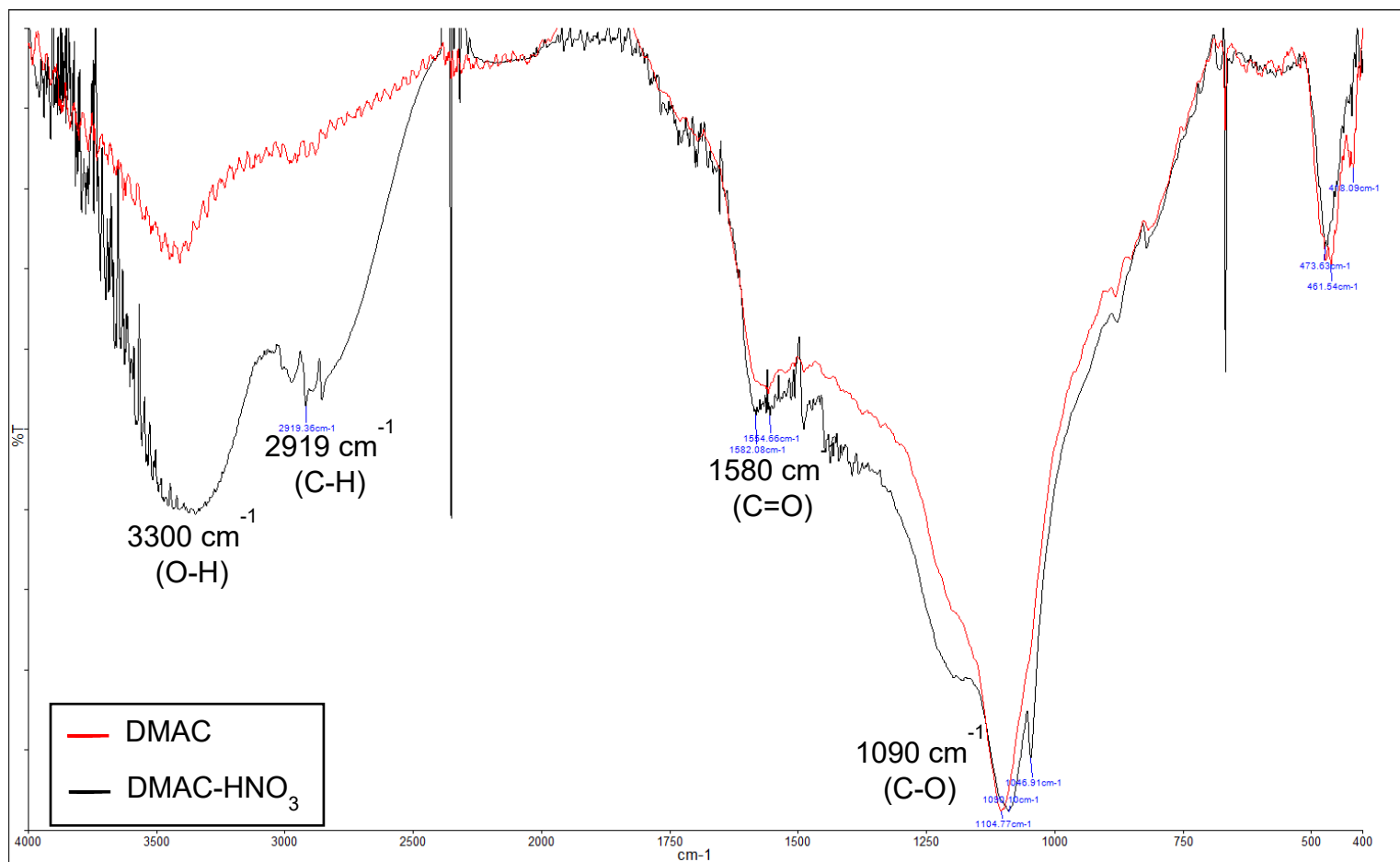


Figura 7. Espectro FTIR promedio para los materiales DMAC y DMAC- HNO_3 .

5.2.4 Análisis termogravimétrico y espectroscopia de masa

En la Figura 8 se presenta el análisis termogravimétrico mediante el perfil de pérdida de masa y el perfil de termogravimetría derivativa (DTG) del carbón activado original y modificado. La muestra DMAC- HNO_3 presenta un mayor porcentaje de pérdida (7,3%), que el carbón activado DMAC (1,5%). Esto puede ser asociado a un mayor porcentaje de grupos funcionales como carboxilos e hidroxilos en la superficie de DMAC- HNO_3 . El perfil DTG muestra los picos de pérdida de masa, los cuales pueden ser clasificados en grupos funcionales característicos mediante la espectroscopía de masa.

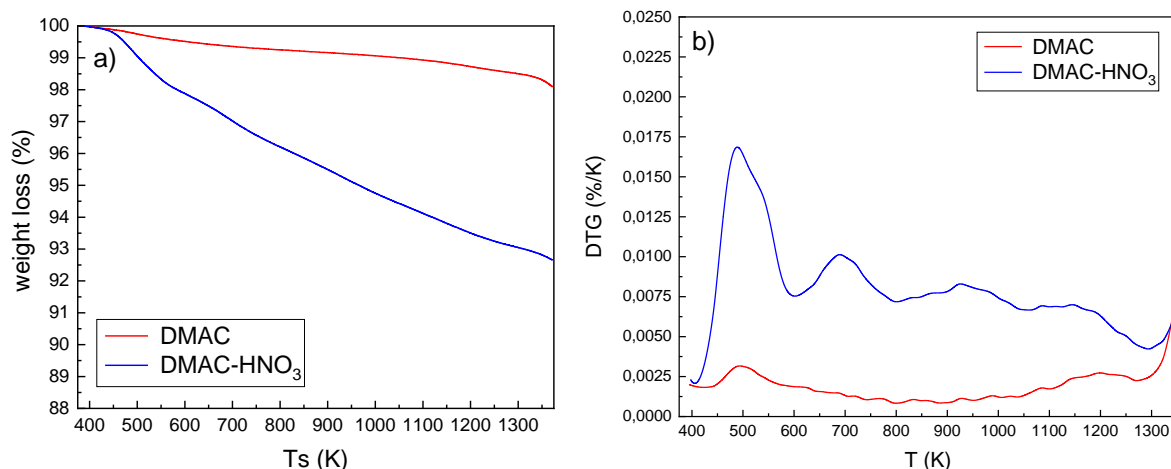


Figura 8. (a) Perfil de pérdida de masa y (b) perfil DTG para DMAC y DMAC-HNO₃.

En la Figura 9 se presenta la espectroscopía de masa de CO y CO₂, donde se puede notar que ambos compuestos poseen una mayor descomposición en la muestra DMAC-HNO₃. En la señal de CO, el material DMAC presenta sólo un pico característico en 1200 K, característico del grupo carbonilo. Mientras que, en DMAC-HNO₃ se observa un incremento en la señal y dos picos de CO en 950 y 1200 K, indicando el aumento del grupo carbonilo luego de la modificación con ácido nítrico. En la espectroscopía de CO₂ para DMAC, se presenta una baja señal en 500 K correspondiente a grupos ácidos carboxílicos. En cambio, se observa una gran señal en DMAC-HNO₃, representada por dos picos en 500 y 700 K, evidenciando el aumento de los grupos ácidos carboxílicos (Dittmann et al, 2022).

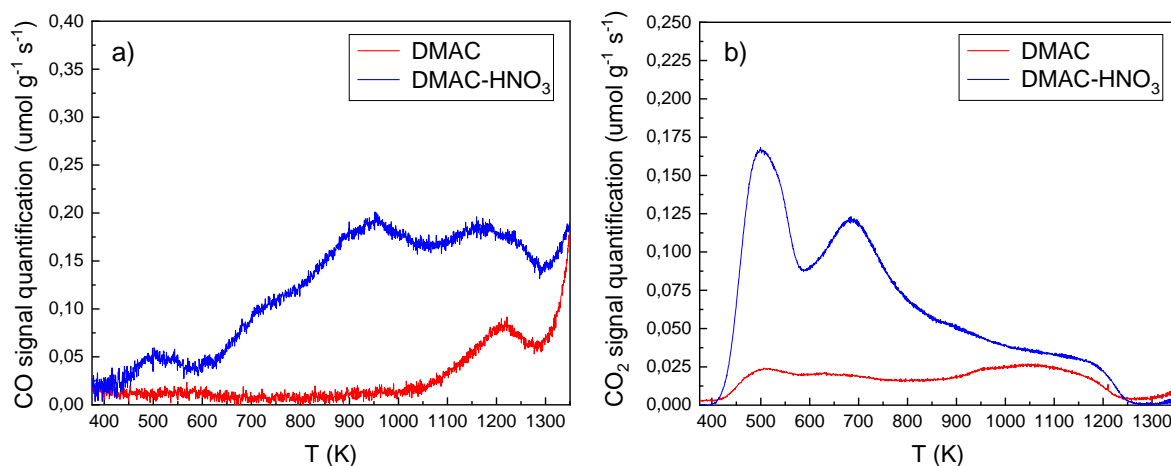


Figura 9. Espectroscopía de masa de (a) CO y (b) CO₂ para DMAC y DMAC-HNO₃.

Ambos análisis demuestran que la modificación del carbón activado con ácido nítrico aumenta la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie del adsorbente. Además, se confirma lo obtenido mediante el método FTIR.

5.3 Test de adsorción

La Figura 10 presenta los resultados obtenidos de porcentaje de remoción de los tres metales bajo estudio. En la adsorción de Cu(II), se obtuvo un $27,90 \pm 1,10\%$ empleando DMAC, lo que aumentó a un $85,85 \pm 0,44\%$ con DMAC-HNO₃. Por otro lado, el porcentaje de remoción de Cd(II) aumentó de $5,95 \pm 0,03\%$ a $49,97 \pm 3,14\%$ mediante la adsorción con el carbón activado modificado. En el caso de Pb(II), el material original obtuvo un 94,19% de remoción y un 99,03% en el adsorbente tratado, demostrando una mayor afinidad del adsorbente sobre este ion y un menor efecto de la funcionalización.

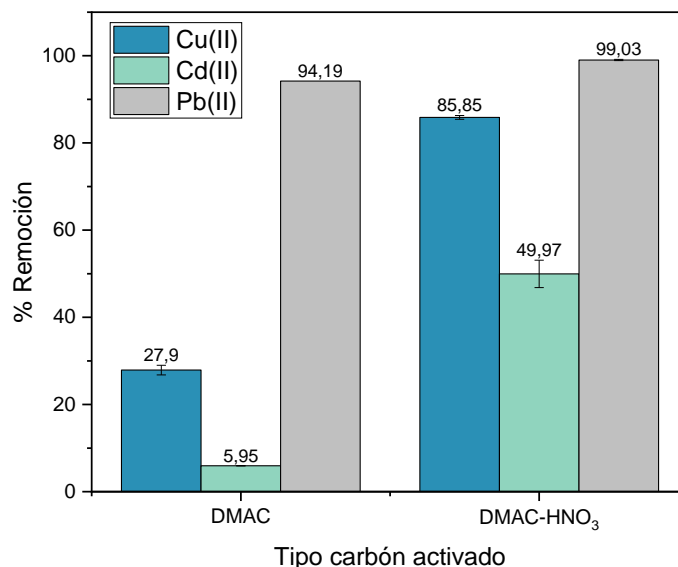


Figura 10. Test de adsorción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) con DMAC y DMAC-HNO₃. Dosis de 100 mg L⁻¹. pH 7. C_{0,Cu}: 0,107 mg L⁻¹. C_{0,Cd}: 0,098 mg L⁻¹. C_{0,Pb}: 0,097 mg L⁻¹.

Tanto Cu(II) como Cd(II) mostraron un gran aumento del porcentaje de remoción por medio de la adsorción con DMAC-HNO₃, evidenciando la efectividad de este carbón activado y la influencia del aumento de los grupos funcionales oxigenados mediante el tratamiento con ácido nítrico. Sin embargo, el Cd(II) presentó un 36% y 40% menos de remoción que Cu(II) y Pb(II), respectivamente. Obteniendo un porcentaje de remoción en el siguiente orden: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II). Este orden es consistente con las electronegatividades de los metales (Pb(2,33) > Cu(1,90) > Cd (1,69)), observándose una tendencia al aumento de la adsorción a una mayor electronegatividad. Además, se sigue el orden del radio iónico hidratado ((Pb(4,01 Å) < Cu(4,19 Å) < Cd (4,26 Å)), indicando una mayor adsorción a un menor radio iónico hidratado. Considerando la adsorción mediante la formación de complejos de esfera interna (formación de enlaces covalentes), el metal más electronegativo debería formar enlaces covalentes más fuerte con un ligando que contenga oxígeno. Por otro lado, considerando la adsorción por atracción electrostática de la esfera externa, la interacción más fuerte debería ser formada por el metal con el mayor valor de razón de carga-radio (Ellias et al, 2023).

Shi et al (2009) obtuvo un orden de adsorción de Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) en un adsorbente elaborado a partir de relaves mineros para la adsorción de los tres metales en solución monocomponente. Además, los estudios de adsorción de Pb(II) y Cu(II) de Cheron et al (2021) y Shahrokhi-Shahraki et al (2021), resultaron en una mayor adsorción de Pb(II) en un carbón activado a base de residuos de neumáticos. Por último, Baby et al (2021) obtuvo un mayor porcentaje de remoción para Pb(II) en comparación con Cd(II), mediante la adsorción con un carbón activado modificado con HNO₃.

5.4 Isotermas de adsorción

El efecto de la variación de la dosis de DMAC-HNO₃ sobre el porcentaje de remoción de cada metal en solución mono y multicomponente se presenta en la Figura 11. Se observa que, a mayor dosis de carbón activado, aumenta la remoción de los tres metales, atribuido al incremento de los sitios activos del adsorbente. En las soluciones monocomponente, el Pb(II) tuvo un porcentaje de remoción entre 37% y 100%, siendo el metal con mayor afinidad con el carbón activado, exceptuando las dosis de 50 y 70 mg L⁻¹, donde Cu(II) tuvo una adsorción superior. Este último alcanzó rangos de remoción entre 21% y 99%, mientras que Cd(II), logró porcentajes entre 7% y 79% con dosis de 5 mg L⁻¹ y 200 mg L⁻¹, respectivamente. En el caso de la dosis de 100 mg L⁻¹ se alcanzó una remoción de Pb(II), Cu(II) y Cd(II) del 100%, 97% y 51%, respectivamente. Este orden de remoción corrobora los valores obtenidos en el test de adsorción de 24 horas. Se destaca que Pb(II) logró una adsorción del 100% para las dosis del 100, 150 y 200 mg L⁻¹.

En comparación con la solución multicomponente, se observó una disminución del porcentaje de remoción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en todas las dosis, exceptuando las dosis de 5 y 10 mg L⁻¹ en la adsorción de Cu(II), donde se tuvo un aumento del 4 y 2%, respectivamente. En las dosis siguientes se obtuvo una disminución de la remoción de Cu(II) entre el 0,2% y 3%, siendo el metal menos afectado por la interferencia de los otros iones en la solución. En el caso de Cd(II), la remoción bajó un 5% y 9% con dosis de 5 mg L⁻¹ y 10 mg L⁻¹, respectivamente. Se obtuvo una mayor disminución con dosis sobre 30 mg L⁻¹, donde la remoción bajó entre un 13% y 21%. Este ion presentó el menor porcentaje de remoción en todas las dosis. Por otra parte, Pb(II) obtuvo la mayor baja de remoción en comparación con los otros iones. La remoción de Pb(II) se vio más afectada en las dosis de 5, 10 y 50 mg L⁻¹, donde presentó una disminución de 34, 24 y 23%, respectivamente. Mientras que, en dosis superiores a 70 mg L⁻¹ disminuyó entre un 5% y 9%. Por otro lado, la remoción de Cu(II) fue mayor al de Pb(II) en todas las dosis, con una diferencia de remoción de 22 ± 4% para dosis entre 5 y 70 mg L⁻¹. Para dosis mayores a 100 mg L⁻¹, esta diferencia disminuye entre 4 ± 1%. Lo anterior indica que los iones en la solución multicomponente compiten por los sitios activos del adsorbente, generando una disminución de las capacidades de adsorción.

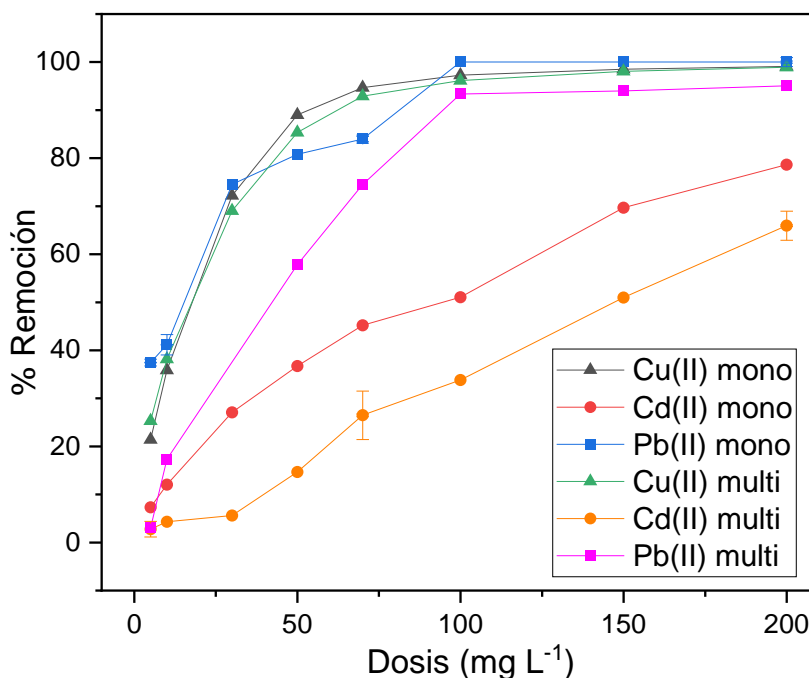


Figura 11. Porcentaje de remoción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) para diferentes dosis de DMAC-HNO₃ en solución monocomponente (pH 7. C_{0,Cu}: 0,096 mg L⁻¹. C_{0,Cd}: 0,103 mg L⁻¹. C_{0,Pb}: 0,103 mg L⁻¹) y multicomponente (pH 7. C_{0,Cu}: 0,096 mg L⁻¹. C_{0,Cd}: 0,103 mg L⁻¹. C_{0,Pb}: 0,041 mg L⁻¹)

5.4.1 Ajuste de isoterma de adsorción monocomponente

El ajuste de los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R se muestra en la Figura 12. En la Tabla 5 se presentan los valores de los parámetros de cada modelo para la adsorción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en solución monocomponente. Es posible observar que el modelo de Freundlich se ajusta mejor a los datos experimentales. El ajuste de Cu(II) obtuvo un valor de R² de 0,992. De acuerdo con el diagrama de Taylor de la Figura 13, el modelo de Freundlich se encuentra más cercano a la referencia, por lo que las capacidades de adsorción obtenidas mediante este modelo representan un mejor ajuste de los datos experimentales, que los demás modelos. El modelo de Freundlich obtuvo un valor del parámetro 1/n_F entre 0 y 1. Esto indica que la adsorción es efectiva y que la superficie del adsorbente puede ser descrita como heterogénea y que está compuesta por diversos tipos de sitios de adsorción (X. Chen et al, 2022). En el caso de Cd(II), se obtuvo un R² de 0,909 y un valor de 1/n_F sobre la unidad, lo cual representa una adsorción no favorable mediante una isoterma de forma cóncava (Hu et al, 2023). Este tipo de isotermas no son comunes y generalmente son características de adsorbentes no porosos (Sing et al, 1985), lo cual no concuerda con lo obtenido para este material. En el diagrama de Taylor se observa que modelo de Freundlich es el más cercano a la referencia de los datos experimentales de Cd(II).

Por otro lado, Pb(II) obtuvo el valor más bajo de R² (0,831) y al igual que Cd(II), un valor de 1/n_F sobre la unidad. Cabe destacar que para la isoterma de Pb(II) no se cuenta con las capacidades de adsorción para las dosis más altas (100, 150 y 200 mg L⁻¹) pues se obtuvo un 100% de remoción en estas. Al contar con menor cantidad de datos experimentales

disponibles y rango de concentraciones, puede que estos no representen apropiadamente la adsorción de Pb(II) sobre el carbón activado. Para mejorar el ajuste se deberían realizar ensayos de adsorción en el equilibrio con dosis intermedias entre las ya existentes, para asegurar un mayor rango de concentraciones de equilibrio.

El modelo de Langmuir presentó un R^2 de 0,945 para Cu(II) y es el modelo que se encuentra más alejado de la referencia en el diagrama de Taylor. Se obtuvo una capacidad máxima de adsorción (q_m) de $4,34 \text{ mg g}^{-1}$. El valor de q_m para Cd(II) fue mayor, lo cual no cobra sentido pues Cu(II) posee mayor remoción que Cd(II). Esta incongruencia puede atribuirse al bajo ajuste obtenido para Cd(II) con un R^2 menor a 0,9. En el caso de Pb(II), el modelo de Langmuir es el que más cercano se encuentra de la referencia en el diagrama de Taylor, sin embargo, los parámetros obtenidos no tienen sentido físico. Esto puede estar relacionado a la menor cantidad de datos experimentales usados en el ajuste. Tanto el modelo de Temkin como D-R, presentaron valores de R^2 menores a 0,9 para Cd(II) y Pb(II). En el caso de Cu(II), se obtuvieron valores sobre 0,9, sin embargo, el ajuste no supera el obtenido para el modelo de Freundlich.

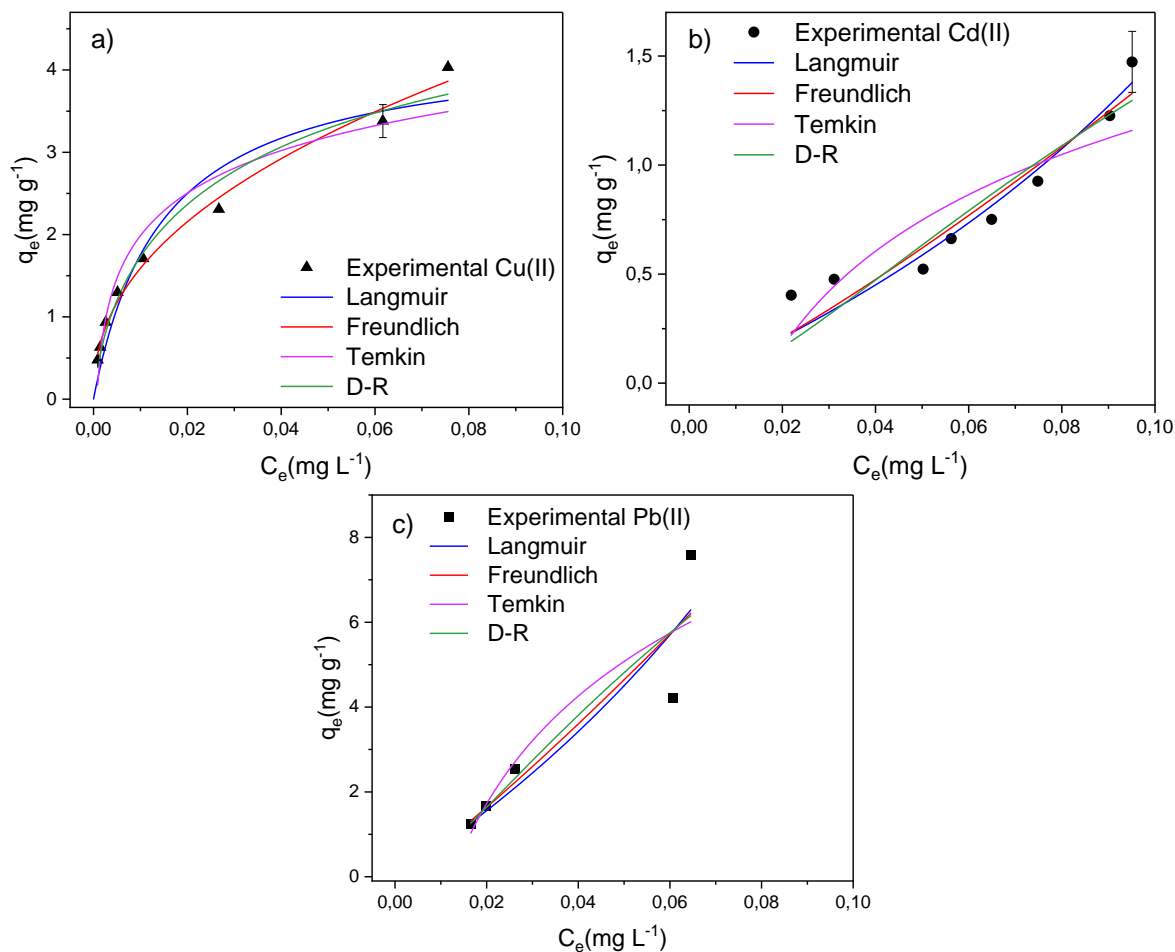


Figura 12. Ajuste de modelos de isoterma de adsorción en solución monocomponente de pH 7 empleando DMAC-HNO₃ con dosis de 100 mg L^{-1} . (a) Cu(II). $C_{0,Cu}$: $0,100 \text{ mg L}^{-1}$ (b) Cd(II). $C_{0,Cd}$: $0,103 \text{ mg L}^{-1}$ (c) Pb(II). $C_{0,Pb}$: $0,103 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabla 5. Parámetros de modelos isotermas de adsorción monocomponente de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) empleando DMAC-HNO₃ como adsorbente.

Modelo de isoterma de adsorción	Parámetros	Iones metálicos		
		Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	4,34	8,66	-17,19
	K_L (L mg ⁻¹)	67,8	1,68	-4,15
	R^2	0,945	0,862	0,834
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)	12,01	21,70	140,28
	$1/n_F$	0,44	1,19	1,14
	R^2	0,992	0,909	0,831
Temkin	A_T (L mg ⁻¹)	1432,84	64,29	80,00
	b_T (kJ mol ⁻¹)	3,3	3,8	0,7
	R^2	0,941	0,748	0,811
D-R	q_{max} (mg g ⁻¹)	5,40	4,75	24,13
	k_{dr} (mol ² kJ ⁻²)	0,009	0,037	0,029
	E (kJ mol ⁻¹)	7,55	3,70	4,15
	R^2	0,976	0,865	0,824

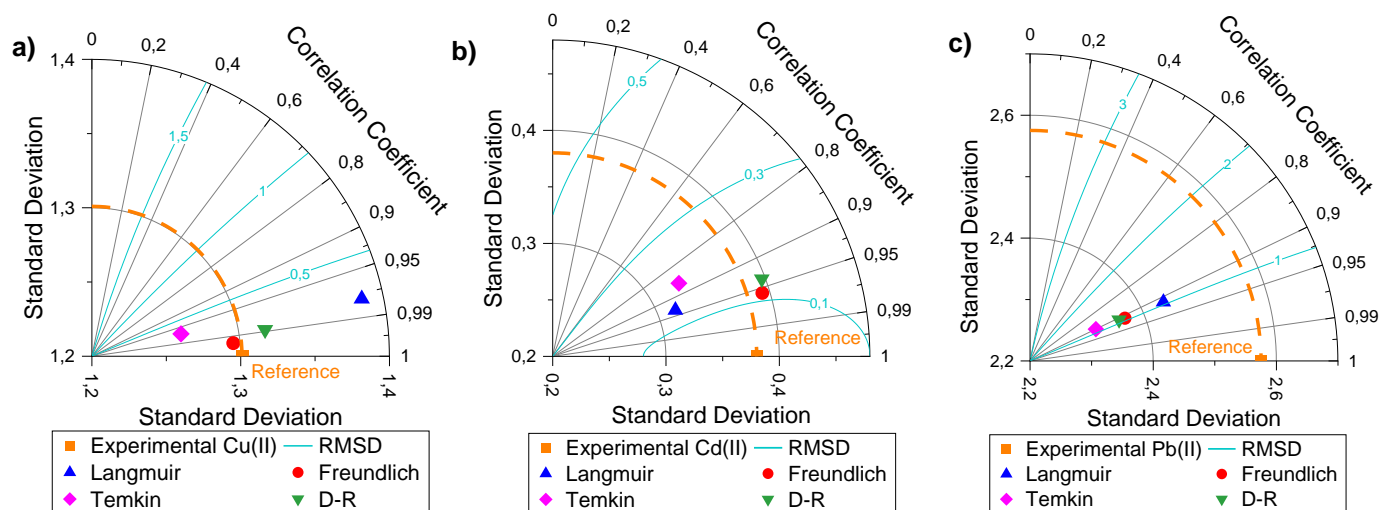


Figura 13. Diagrama de Taylor de modelos de isoterma de adsorción monocomponente. (a) Cu(II) (b) Cd(II) (c) Pb(II).

5.4.2 Ajuste de isoterma de adsorción multicomponente

El ajuste de los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich, Temkin y D-R se muestra en la Figura 14. En la Tabla 6 se presentan los valores de los parámetros de cada modelo para la adsorción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en solución multicomponente. Al igual que en solución monocomponente, el modelo de Freundlich posee el mayor R^2 en el ajuste de Cu(II). Sin embargo, los datos experimentales de Cd(II) y Pb(II) no se ajustan

correctamente a ningún modelo de isoterma, obteniendo valores de R^2 menores a 0,5, lo cual es corroborado por los diagramas de Taylor de la Figura 15. Esto demuestra que la interacción de los iones afecta el equilibrio de adsorción. Como se mencionó en la sección 5.4, el Cu(II) fue el ion menos afectado en solución multicomponente, lo que se refleja en el ajuste obtenido.

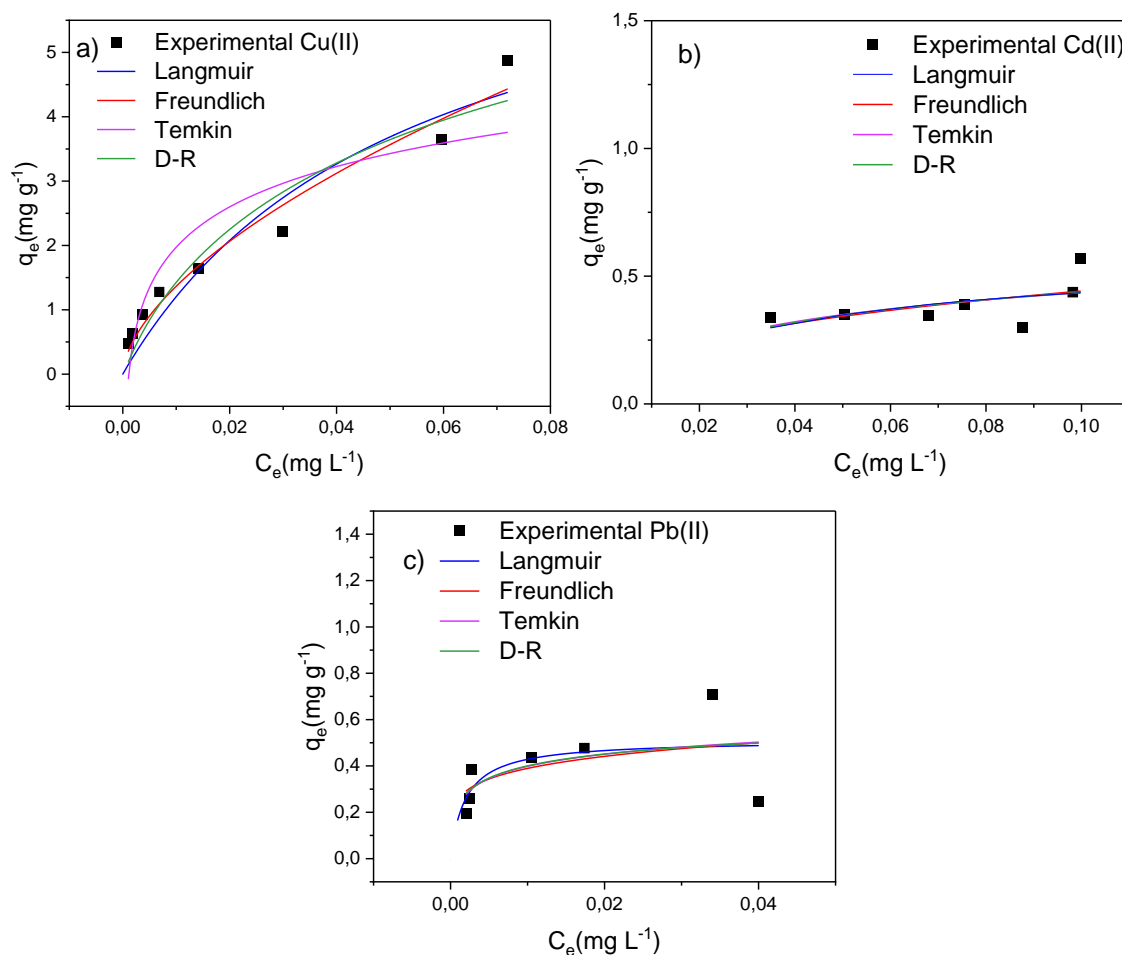


Figura 14. Ajuste de modelos de isoterma de adsorción en solución multicomponente de pH 7 empleando DMAC-HNO₃ con dosis de 100 mg L⁻¹.
 (a) Cu(II). C_{0,Cu}: 0,096 mg L⁻¹ (b) Cd(II). C_{0,Cd}: 0,103 mg L⁻¹ (c) Pb(II). C_{0,Pb}: 0,041 mg L⁻¹.

Tabla 6. Parámetros de modelos isotermas de adsorción multicomponente de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) empleando DMAC-HNO₃ como adsorbente.

Modelo de isoterma de adsorción	Parámetros	Iones metálicos		
		Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
Langmuir	q _m (mg g ⁻¹)	7,63	0,58	0,51
	K _L (L mg ⁻¹)	18,7	30,2	516
	R ²	0,925	0,258	0,349
Freundlich	K _F (mg g ⁻¹)	21,3	1,03	0,90

	$1/n_F$	0,60	0,37	0,18
	R^2	0,967	0,301	0,275
Temkin	A_T (L mg ⁻¹)	882,4	334	19425
	b_T (kJ mol ⁻¹)	2,7	19,7	32,2
	R^2	0,841	0,282	0,298
D-R	q_{max} (mg g ⁻¹)	7,51	0,633	0,62
	k_{dr} (mol ² kJ ⁻²)	0,01	0,011	0,003
	E (kJ mol ⁻¹)	6,17	6,77	12
	R^2	0,932	0,278	0,303

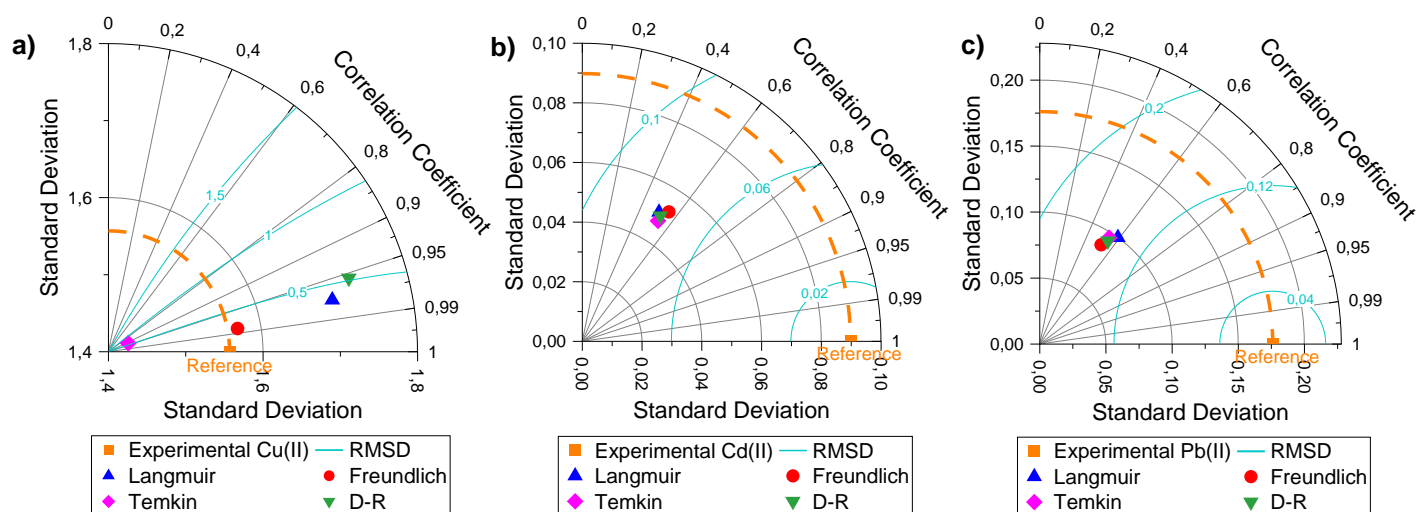


Figura 15. Diagrama de Taylor de modelos de isoterma de adsorción multicomponente. (a) Cu(II) (b) Cd(II) (c) Pb(II).

5.5 Cinética de adsorción

En la Figura 16 se presentan los resultados de los ensayos cinéticos realizados durante 10 horas para una dosis de 100 mg L⁻¹ de DMAC-HNO₃. Es posible observar que en la solución monocomponente existe una notable diferencia de remoción en la primera hora del experimento. En un tiempo de 15 minutos, el Pb(II) alcanzó un porcentaje de remoción de 76%, mientras que Cu(II) y Cd(II), de 9% y 10%, respectivamente, demostrando la rapidez de adsorción del plomo.

En comparación con la solución multicomponente, se observó un aumento de la adsorción de Cu(II) y Cd(II) en la primera hora. A los 30 minutos, la remoción de Cu(II) aumentó de 14% a 23% y Cd(II) aumentó de 13% a 23%. A los 60 minutos la remoción de Cu(II) aumentó de 22% a 34%, mientras que, la remoción de Pb(II) disminuyó de 79% a 31%. En las siguientes horas se tuvo una disminución de los tres metales. Desde los 240 minutos, la remoción de Cu(II) disminuyó un 4% y Cd(II) un 12 ± 1%. La remoción de Pb(II) bajó en todas las muestras, obteniendo un 34 ± 10% de disminución. Se puede notar que la velocidad

de adsorción de Pb(II) es la más afectada por la interferencia de los otros metales en la solución.

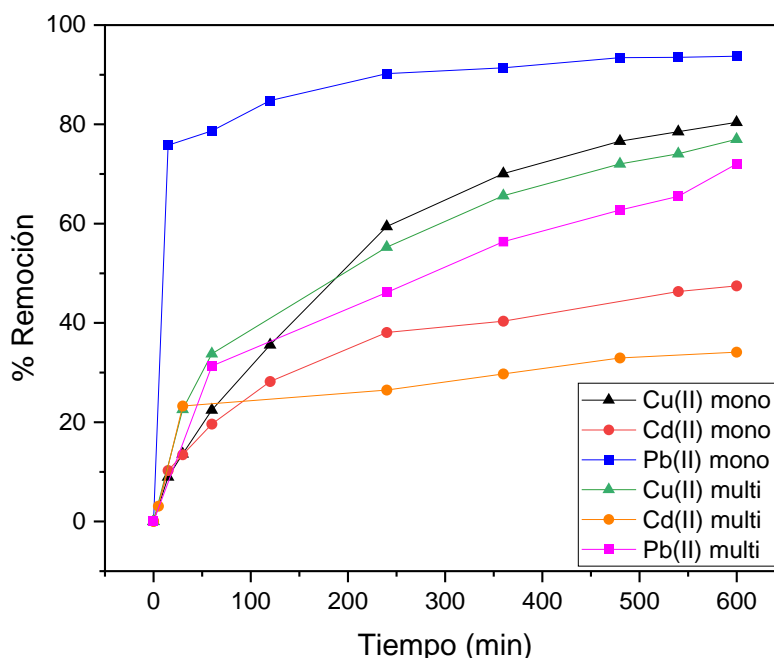


Figura 16. Porcentaje de remoción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en el tiempo empleando DMAC-HNO₃ con dosis de 100 mg L⁻¹ en solución monocomponente (pH 7. C_{0,Cu}: 0,100 mg L⁻¹. C_{0,Cd}: 0,129 mg L⁻¹. C_{0,Pb}: 0,085 mg L⁻¹) y multicomponente (pH 7. C_{0,Cu}: 0,097 mg L⁻¹. C_{0,Cd}: 0,095 mg L⁻¹. C_{0,Pb}: 0,077 mg L⁻¹)

5.5.1 Ajuste de cinética de adsorción monocomponente

El ajuste de los modelos de cinética de adsorción de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula se muestra en la Figura 17. En la Tabla 7 se presentan los valores de los parámetros de cada modelo para la adsorción Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en solución monocomponente. El modelo de Elovich se ajustó correctamente a los datos experimentales de Cd(II) y Pb(II), con valores de R² de 0,997 y 0,998, respectivamente. Además, en el diagrama de Taylor de la Figura 18, el modelo de Elovich se encuentra más cercano a la referencia. La velocidad inicial de adsorción de Pb(II) fue de 1066,69 mg g⁻¹ min⁻¹, valor considerablemente mayor los presentados para los iones de Cu(II) y Cd(II). Por otro lado, el modelo de pseudo-primer orden posee un alto coeficiente de distribución R² para Cu(II). Sin embargo, el modelo de pseudo-segundo orden se encuentra más cercano a la referencia en el diagrama de Taylor, por lo que este modelo se ajusta correctamente a los datos experimentales de Cu(II). Tanto el modelo de Elovich como el de pseudo-segundo orden describen procesos de adsorción química. Entonces, dado que ambos modelos predominan en el proceso, el mecanismo de adsorción limitante de la velocidad es la quimisorción de Cd(II), Cu(II) y Pb(II) sobre la superficie del carbón activado. Esto involucra el intercambio de iones o la formación de enlaces entre los metales y los grupos funcionales

superficiales del adsorbente (Somyanonthanakun et al, 2023). Por otra parte, el modelo de difusión intrapartícula es el que presenta un menor R^2 , comparado con los demás modelos. Por lo tanto, la difusión intrapartícula es parte de la adsorción, pero no es la única etapa que controla la velocidad, lo que indica el efecto de la difusión externa en la adsorción de los iones metálicos (Youssef et al, 2013).

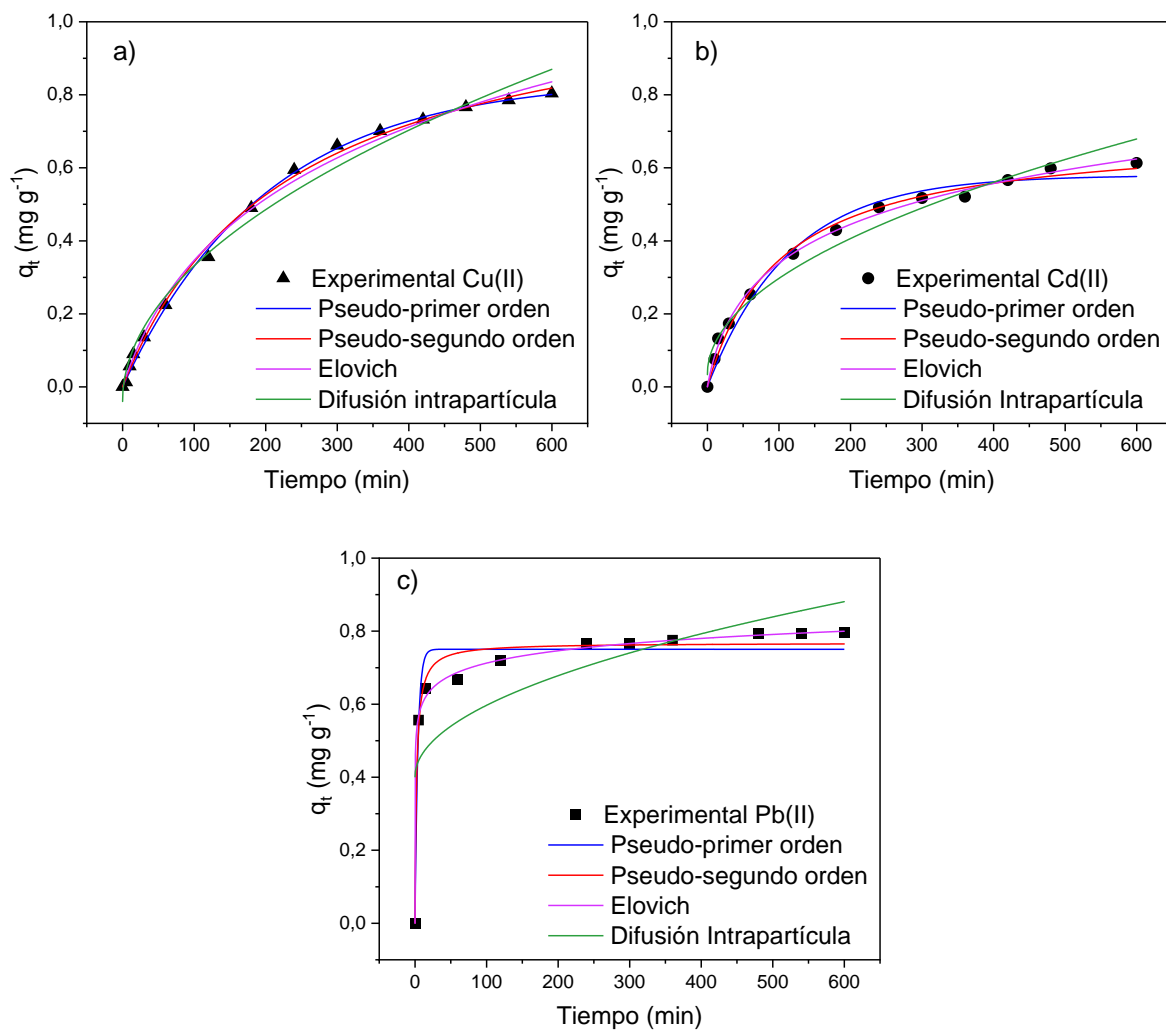


Figura 17. Ajuste de modelos de cinética de adsorción en solución monocomponente de pH 7 empleando DMAC-HNO₃ con dosis de 100 mg L⁻¹.

(a) Cu(II). $C_{0,Cu}$: 0,100 mg L⁻¹ (b) Cd(II). $C_{0,Cd}$: 0,129 mg L⁻¹ (c) Pb(II). $C_{0,Pb}$: 0,085 mg L⁻¹.

Tabla 7. Parámetros de modelos cinéticos de adsorción monocomponente de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) empleando DMAC-HNO₃ como adsorbente.

Modelo de cinética de adsorción	Parámetros	Iones metálicos		
		Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
Pseudo-primero orden	q_e (mg g ⁻¹)	0,85	0,58	0,75
	k_1 (min ⁻¹)	0,005	0,009	0,25

	R^2	0,998	0,978	0,957
Pseudo-segundo orden	q_e (mg g ⁻¹)	1,14	0,70	0,77
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,004	0,014	0,583
	R^2	0,998	0,993	0,981
Elovich	a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,006	0,011	1066,69
	b (g mg ⁻¹)	2,923	5,842	20,5
	R^2	0,996	0,997	0,998
Difusión intrapartícula	k_{WM} (g mg ⁻¹ min ^{-0.5})	0,037	0,026	0,020
	C (mg g ⁻¹)	-0,040	0,033	0,401
	R^2	0,986	0,973	0,552

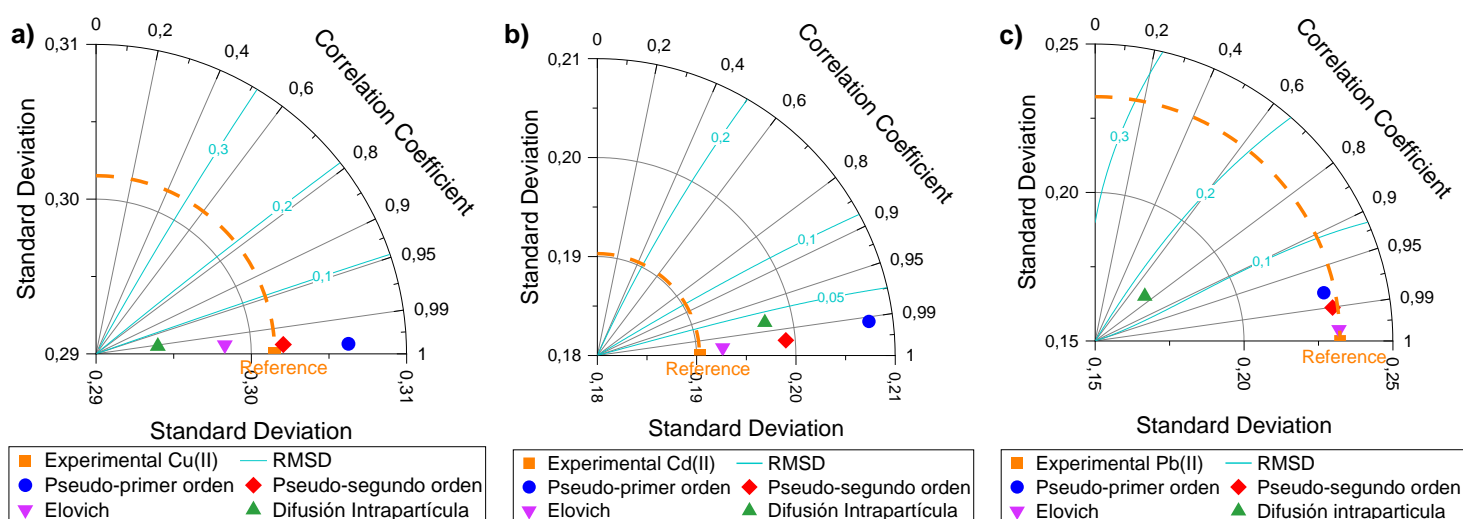


Figura 18. Diagrama de Taylor de modelos cinéticos de adsorción monocomponente. (a) Cu(II) (b) Cd(II) (c) Pb(II).

5.5.2 Ajuste de cinética de adsorción multicomponente

El ajuste de los modelos de cinética de adsorción de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula se muestra en la Figura 19. En la Tabla 8 se presentan los valores de los parámetros de cada modelo para la adsorción Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en solución multicomponente. El modelo de Elovich presenta el mayor R^2 en el ajuste de Cu(II) y Pb(II) y se encuentra más cercano a la referencia establecida en el diagrama de Taylor de la Figura 20. En el caso de Cd(II), el modelo de pseudo-primer orden presenta el mayor R^2 , sin embargo, en el diagrama de Taylor, el modelo de Elovich presenta un mejor ajuste de los datos experimentales. Entonces, al igual que en solución monocomponente, el mecanismo de adsorción limitante de la velocidad es la quimisorción de Cd(II), Cu(II) y Pb(II) sobre la superficie del carbón activado.

En comparación con la solución monocomponente, se observa una disminución de las capacidades de adsorción (q_e) de los tres iones obtenidas mediante el modelo de pseudo-segundo en la solución multicomponente. Como se observó en las secciones anteriores, la

competencia de los iones por los sitios activos del adsorbente genera una disminución de las capacidades de adsorción.

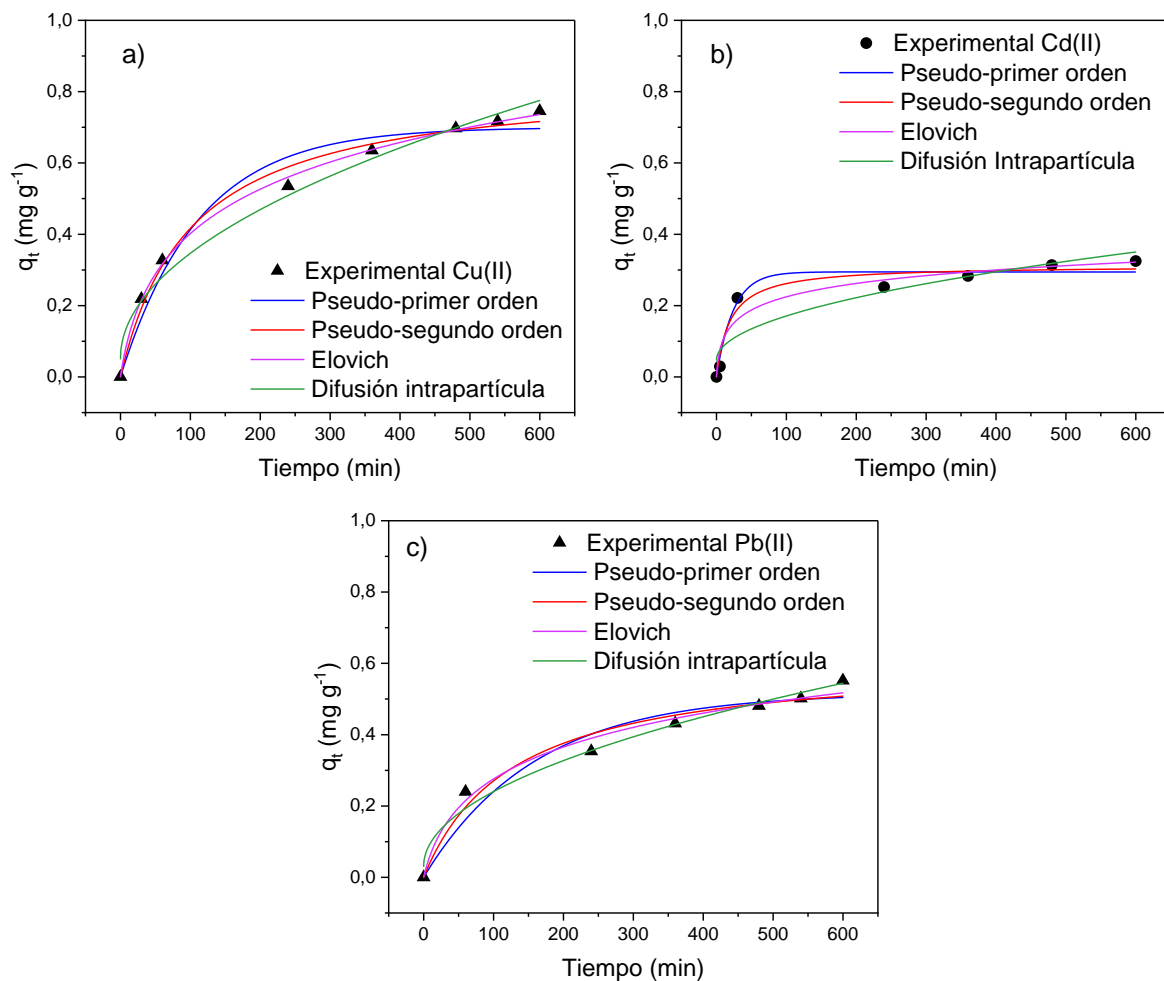


Figura 19. Ajuste de modelos de cinética de adsorción en solución multicomponente de pH 7 empleando DMAC-HNO₃ con dosis de 100 mg L⁻¹.

(a) Cu(II). $C_{0,Cu}$: 0,097 mg L⁻¹ (b) Cd(II). $C_{0,Cd}$: 0,095 mg L⁻¹ (c) Pb(II). $C_{0,Pb}$: 0,077 mg L⁻¹.

Tabla 8. Parámetros de modelos cinéticos de adsorción multicomponente de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) empleando DMAC-HNO₃ como adsorbente.

Modelo de cinética de adsorción	Parámetros	Iones metálicos		
		Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
Pseudo-primer orden	q_e (mg g ⁻¹)	0,70	0,29	0,52
	k_1 (min ⁻¹)	0,009	0,04	0,006
	R^2	0,971	0,963	0,945
Pseudo-segundo orden	q_e (mg g ⁻¹)	0,84	0,31	0,62
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,01	0,16	0,01
	R^2	0,990	0,959	0,970

Elovich	a ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,013	0,032	0,008
	b (g mg^{-1})	5,01	18,25	6,85
	R^2	0,998	0,941	0,985
Difusión intrapartícula	k_{WM} ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0,5}$)	0,030	0,012	0,021
	C (mg g^{-1})	0,051	0,047	0,03
	R^2	0,986	0,847	0,984

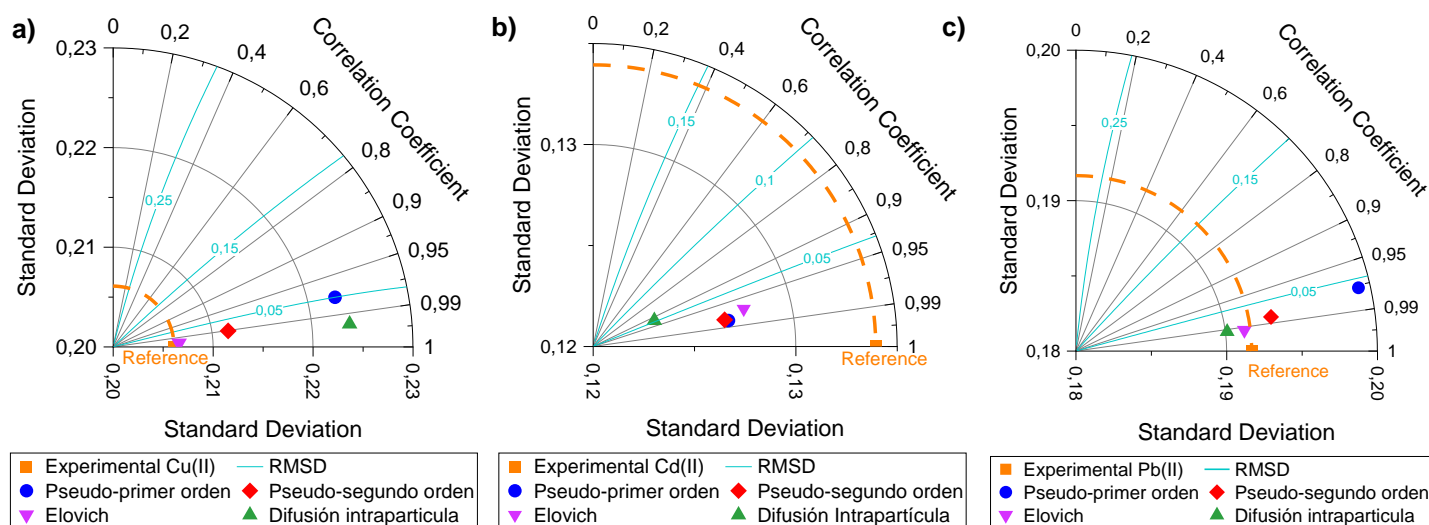


Figura 20. Diagrama de Taylor de modelos cinéticos de adsorción multicomponente. (a) Cu(II) (b) Cd(II) (c) Pb(II).

5.6 Selectividad del carbón activado en solución multicomponente

La selectividad del carbón activado hacia Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en solución multicomponente puede ser estudiada mediante el coeficiente de selectividad α_j^i . A partir de los datos experimentales de la isoterma de adsorción multicomponente, se calcularon los valores mostrados en la Tabla 9, mediante el uso de la ecuación 14 presentada en la sección 4.4. En este caso se eligió el ion Cu(II) como metal de estudio.

Tabla 9. Selectividad por dosis de DMAC-HNO₃ en adsorción multicomponente.

Dosis (mg L^{-1})	α_{Cd}^{Cu}	α_{Pb}^{Cu}
5	11,9	11,0
10	13,7	2,7
50	33,9	4,2
70	36,3	4,5
100	48,8	1,8
150	48,5	3,2
200	47,1	4,7

El carbón activado DMAC-HNO₃ es selectivo hacia Cu(II) en todas las dosis, pues los valores del coeficiente de selectividad de Cu(II) sobre Cd(II) (α_{Cd}^{Cu}) y Cu(II) sobre Pb(II) (α_{Pb}^{Cu}) son mayores a cero. El valor de α_{Cd}^{Cu} es mayor a α_{Pb}^{Cu} en todos los puntos, indicando que la adsorción de Cu(II) inhibe de mayor manera la adsorción de los iones de Cd(II), que los de Pb(II). En la menor dosis (5 mg L⁻¹) se observa que los valores de la selectividad presentan valores similares, por lo que el Cu(II) es capaz de inhibir la adsorción de Cd(II) y Pb(II) en la misma medida. El valor de α_{Cd}^{Cu} aumenta a medida que aumenta la dosis del carbón activado entre 10 a 100 mg L⁻¹, debido al incremento los sitios activos disponibles y el subsecuente aumento de la remoción. En las siguientes dosis se presentan valores similares, sugiriendo que a dosis mayores Cu(II) inhibe la adsorción de Cd(II) en la misma razón. En el caso de α_{Pb}^{Cu} , existe un aumento del coeficiente con dosis entre 10 y 70 mg L⁻¹. En la dosis de 100 mg L⁻¹, el valor del coeficiente disminuye y luego aumenta nuevamente en las dosis posteriores.

La secuencia de adsorción de los iones en solución multicomponente es: Cu(II)>Pb(II)>Cd(II). Los iones de Cu(II) se encuentran más accesibles a los sitios activos del adsorbente que los iones de Cd(II), a causa de diferencias fisicoquímicas de estas dos especies, tales como electronegatividad (Cu(1,90) > Cd (1,69)), y radio iónico hidratado (Cu(4,19 Å) < Cd (4,26 Å)). Sin embargo, para Cu(II) y Pb(II) no se cumplen dichas características, en contraste con la solución monocomponente. A pesar de que el plomo tiene una mayor electronegatividad (Pb(2,33) > Cu(1,90)) y menor radio iónico hidratado ((Pb(4,01 Å) < Cu(4,19 Å)), el DMAC-HNO₃ presenta mayor selectividad por Cu(II) en solución multicomponente.

Park et al (2016) estudió la adsorción de distintos metales en un carbón activado elaborado a partir de residuos agrícolas. El material obtuvo un área de 289,2 m²g⁻¹ y se demostró la presencia de grupos oxigenados en la superficie del adsorbente. Se obtuvo el siguiente orden de remoción en solución monocomponente: Pb(II) > Cd(II) > Cr(III) > Cu(II) > Zn(II). En la solución multicomponente, se presentó una disminución de las capacidades de adsorción en todos los iones y el orden de adsorción cambió a Pb(II) > Cu(II) > Cr(III) > Zn(II) > Cd(II). Esto indica que la coexistencia de otros iones en la solución puede cambiar el orden de remoción. La mayor adsorción de Pb(II) en comparación con Cd(II) y Zn(II) se relaciona con un mayor constante de hidrólisis, un mayor peso atómico, mayor radio iónico (y subsecuente menor radio hidratado) y un mayor valor del parámetro de Misono. Sin embargo, no se refiere a la mayor adsorción de Zn(II) en comparación de Cd(II), considerando que Zn(II) posee mayor radio hidratado que Cd(II).

Deng et al (2017) estudió la adsorción de un carbón activado modificado con quitosano y dianhídrido piromelítico. El área superficial del material fue de 62,6 m²g⁻¹ y el espectro FTIR indicó la presencia de grupos aminos y oxigenados en la superficie del carbón activado. El orden de adsorción fue Cu(II) > Cd(II) > Pb(II), tanto para la solución monocomponente como para la multicomponente, donde se obtuvo una disminución de las capacidades de

adsorción. En este caso, se mantiene el orden de remoción, sin embargo, no se cumple el orden de electronegatividad y ni el radio iónico hidratado.

Nieto-Márquez et al (2017) reportó que el orden de adsorción en un carbón activado preparado a partir de residuos de neumáticos es $\text{Pb(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Cd(II)}$. Este orden no cumple con los valores de los radios hidratados. Esto podría estar relacionado a la especiación de los metales en función del pH. El Pb(II) y Cd(II) se mantienen como Pb^{2+} y Cd^{2+} hasta valores de pH de 6 y 8 aproximadamente, sin embargo, en el pH de experimental de 5, el Cr(III) se presenta principalmente como Cr(OH)^{2+} . Una menor carga eléctrica y mayor radio iónico después de la coordinación con OH^- , debería producir un catión menos hidratado, siendo más accesible a los poros del carbón activado, en comparación con Cd(II) .

En el presente estudio, se usó un pH de 7 en todos los ensayos de adsorción, por lo que Cd(II) y Pb(II) no forman hidróxidos y se mantienen como Pb^{2+} y Cd^{2+} . De acuerdo con el trazado del equilibrio presentado por el diagrama de Pourbaix (Anexo 9.3) el ion de Cu(II) puede formar hidróxidos sobre valores de pH de 6 aproximadamente. La presencia de esta especie podría producir un ion de Cu(II) menos hidratado y así, superar la adsorción de Pb(II) . No obstante, esto no se cumple en la solución monocomponente, por lo que sería necesario explorar el comportamiento de Cu(II) en función del pH en las condiciones experimentales usadas en este estudio.

Finalmente, la diferencia en el orden de adsorción puede ser atribuida a los efectos generales de las características fisicoquímicas de los iones metálicos en las soluciones acuosas, a las interacciones de las diferentes especies metálicas y a los complejos procesos químicos que ocurren simultáneamente causados por los grupos funcionales en la superficie del carbón activado (R. Duan & Fedler, 2022)

6 Conclusiones

Los materiales modificados con ácido nítrico mediante baño María, placa calefactora y rotavapor demostraron una remoción efectiva de Cu(II), Cd(II) y Pb(II). El rotavapor se seleccionó como método óptimo debido a que puede mantener la solución en rotación constante, lo que puede producir una mezcla homogénea del HNO₃ y el carbón activado.

Las caracterizaciones superficiales de DMAC y DMAC-HNO₃ demostraron que las condiciones de modificación con ácido nítrico no influyen considerablemente en la estructura porosa del adsorbente. En contraste, se comprobó el efecto de este tratamiento en las características químicas superficiales. El punto de carga cero disminuyó de 6,87 a 3, aproximadamente. Además, se confirmó el aumento de grupos carbonilos y ácidos carboxilos en la superficie del adsorbente modificado con ácido nítrico mediante los análisis FTIR y TGA-MS.

Se demostró un incremento del porcentaje de remoción de los metales en solución monocomponente sobre la adsorción de DMAC en comparación a DMAC-HNO₃. La adsorción de Pb(II) aumentó de 94,19% a 99,03%, Cu(II) de $27,90 \pm 1,10\%$ a $85,85 \pm 0,44\%$ y Cd(II) $5,95 \pm 0,03\%$ a $49,97 \pm 3,14\%$, evidenciando la efectividad del carbón activado modificado y la influencia del aumento de los grupos funcionales oxigenados mediante el tratamiento con ácido nítrico. Este orden de remoción puede ser relacionado con el aumento de las electronegatividades y la disminución del radio iónico hidratado de los metales.

La isoterma de adsorción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en solución monocomponente fue mejor representada por el modelo de Freundlich, indicando que la superficie de DMAC-HNO₃ es heterogénea. Para Cu(II), se obtuvieron valores de $1/n_F$ entre 0 y 1, lo que evidencia una adsorción efectiva. Mientras que para Cd(II) y Pb(II), este valor fue sobre la unidad. En solución multicomponente, el modelo de Freundlich se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales de Cu(II). En cambio, los datos experimentales de Cd(II) y Pb(II) no se ajustan correctamente a ningún modelo de isoterma.

Los estudios cinéticos en solución monocomponente demostraron el ajuste de datos para modelos de segundo orden, donde la cinética de Cu(II) fue mejor representada por el modelo de pseudo-segundo orden, mientras que Cd(II) y Pb(II) por el modelo de Elovich. En solución multicomponente, la cinética de los tres iones se ajustó al modelo de Elovich. Esto indica que la quimisorción predomina en el proceso de adsorción de los metales en solución mono y multicomponente.

Finalmente, se observó la disminución de las capacidades de adsorción de los tres metales en la solución multicomponente y que el material DMAC-HNO₃ es selectivo hacia Cu(II). Se observó que Cu(II) inhibe de mayor medida la adsorción de Cd(II), que la adsorción de Pb(II), obteniendo un orden de remoción de Cu(II) > Pb(II) > Cd(II).

7 Recomendaciones

- Estudiar la variación de las condiciones de la modificación del carbón activado, como concentración de HNO_3 y temperatura de tratamiento.
- Analizar la variación del pH en el proceso de adsorción en solución multicomponente, para establecer el punto con la mayor capacidad de adsorción.
- Para mejorar el modelamiento de la isoterma de Pb(II) en solución monocomponente, se sugiere agregar otros puntos de dosis entre las ya existentes para obtener un mayor rango de concentraciones en el equilibrio.

8 Referencias

- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383 doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122383
- Chang, Q. (2016). *Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control*. Academic Press.
- Chen, W.-S., Chen, Y.-C., & Lee, C.-H. (2022). Modified Activated Carbon for Copper Ion Removal from Aqueous Solution. *Processes*, 10(1), 150. doi:10.3390/pr10010150
- Chen, X., Hossain, M. F., Duan, C., Lu, J., Yiu, F. T., Islam, M. S., & Zhou, Y. (2022). Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. *Chemosphere*, 307, 135545. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.135545
- Cherono, F., Mburu, N., & Kakoi, B. (2021). Adsorption of lead, copper and zinc in a multi-metal aqueous solution by waste rubber tires for the design of single batch adsorber. *Heliyon*, 7(11), e08254. doi:10.1016/j.heliyon.2021.e08254
- Deng, J., Liu, Y., Yunguo, S., Zeng, G., Tan, X., Huang, B., Tang, X., Wang, S., Hua, Q., Yan, Z. (2017). Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. *Journal of Colloid and Interface Science*, 506, 355-364. doi:10.1016/j.jcis.2017.07.069
- Dittmann, D., Saal, L., Zietzschmann, F., Mai, M., Altmann, K., Al-Sabbagh, D., Schumann, P., Ruhl, A., Jekel, M., Braun, U. (2022). Characterization of activated carbons for water treatment using TGA-FTIR for analysis of oxygen-containing functional groups. *Applied Water Science*, 12(8). doi:10.1007/s13201-022-01723-2
- Duan, C., Ma, T., Wang, J., & Zhou, Y. (2020). Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101339. doi:10.1016/j.jwpe.2020.101339
- Duan, R., & Fedler, C. B. (2022). Competitive adsorption of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} onto water treatment residuals: Implications for mobility in stormwater bioretention systems. *Water Science and Technology*, 86(5), 878-893. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.258>
- Ebelegi, A. N., Ayawei, N., & Wankasi, D. (2020). Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(3), 166-182. doi:10.4236/ojpc.2020.103010
- Ebelegi, A. N., Ayawei, N., & Wankasi, D. (2020). Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics. *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(3), 166-182. doi:10.4236/ojpc.2020.103010
- Elias, M. M. C., Soares, L. C., Maia, L. C., Taylor, J. G., Adarme, O. F. H., Ferreira, G. M. D., De Azevêdo, E. R., De Siervo, A., Da Silva, L. H. M., & Gurgel, L. V. A. (2023). Batch and continuous adsorption of Cd(II) and Pb(II) on polycarboxylated

sugarcane bagasse. *Journal of Water Process Engineering*, 54, 103947.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103947>

- EpH – Web. (2023). *Copper speciation diagram*. Obtenido de <http://www.crct.polymtl.ca/ephweb.php/>
- Lv, D., Liu, Y., Zhou, J., Yang, K., Lou, Z., Baig, S. A., & Xu, X. (2018). Application of EDTA-functionalized bamboo Activated Carbon (BAC) for PB(II) and CU(II) removal from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 428, 648-658. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.151>
- Hu, Q., Lan, R., He, L., Liu, H., & Pei, X. (2023). A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: Curve characteristics, site energy distribution and common controversies. *Journal of Environmental Management*, 329, 117104. doi:10.1016/j.jenvman.2022.117104
- INN. (2006). *NCh N°409/1. Norma Calidad Agua Potable*. Obtenido de https://aguaslosmaitenes.cl/documentos/agua_potable/Normas%20NCh%20409%20Calidad%20y%20Muestreo%20del%20Agua%20Potable%20EEO.pdf
- Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., & Carrasco-Marin, F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbo*, 37(8), 1215-1221. doi:10.1016/s0008-6223(98)00317-0
- Maity, S. K., Tyagi, U., Sirohi, S., Pani, B., Kumar, K., Nikita, & Kumar, G. (2023). Fabrication of biocompatible chitosan/graphene based nanocomposite for the competitive adsorption of heavy metal ions from wastewater in binary and ternary systems: Scale-up and upgradation studies. *Journal of Water Process Engineering*, 56, 104555. doi:10.1016/j.jwpe.2023.104555
- Mariana, M., H.P.S, A. K., Mistar, E., Yahya, E. B., Altafah, T., Danish, M., & Amayreh, M. (2021). Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102221 doi:10.1016/j.jwpe.2021.102221
- Melo, P (2022). TGA-MS: Calibration and data interpretation. Royal Military Academy.
- Mora, R. (2023). *Remoción de As en agua mediante adsorción utilizando carbón activado dopado con Fe, elaborado a partir de neumáticos fuera de uso*. Habilitación profesional, Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción.
- Muttil, N., Jagadeesan, S., Chanda, A., Duke, M., & Singh, S. K. (2023). Production, Types, and Applications of Activated Carbon Derived from Waste Tyres: An Overview. *Applied Sciences*, 13(11), 257 doi:10.3390/app13010257
- Pizarro, J., Vergara, P. M., Rodríguez, J. A., & Valenzuela, A. M. (2010). Heavy metals in northern Chilean rivers: Spatial variation and temporal trends. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 747-754. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.076
- Shahrokhi-Shahraki, R., Benally, C., El-Din, M. G., & Park, J. (2021). High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated

- carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chemosphere*, 264, 128455. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128455
- Shi, T., Jia, S., Chen, Y., Wen, Y., Du, C., Guo, H., & Zhuochao, W. (2009). Adsorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) onto a vanadium mine tailing from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 838-846. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.020
- Sing, K. S., Everett, D. H., Haul, R. A., Moscou, L., Pierotti, R., Rousquérol, J., & Siemieniewska, T. (1995). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 4, 603-619.
- Somyanonthanakun, W., Ahmed, R., Krongtong, V., & Thongmee, S. (2023). Studies on the adsorption of PB(II) from aqueous solutions using sugarcane Bagasse-based modified activated carbon with nitric acid: kinetic, isotherm and desorption. *Chemical Physics Impact*, 6, 100181. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100181>
- Song, X., Liu, H., Cheng, L., & Qu, Y. (2010). Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. *Desalination*, 255, 78-83. doi:10.1016/j.desal.2010.01.011
- Sultana, M., Rownok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H., & Alam, S. N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Engineering and Technology*, 6. doi:10.1016/j.clet.2021.100382
- Wang, B., Lan, J., Bo, C., Gong, B., & Ou, J. (2023). Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon: review. *Royal Society of Chemistry*. 13(7), 4275-4302. doi:10.1039/d2ra07911a
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122156
- World Health Organization: WHO. (2018). *Guías para la calidad del agua de consumo humano*. Obtenido de <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/272403/9789243549958-spa.pdf?isAllowed=y&sequence=1>
- Yousef, R., Qiblawey, H., & El-Naas, M. H. (2020). Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review. *Processes*, 8(12), 1657. doi:10.3390/pr8121657
- Youssef, A. M., Dawy, M. B., Akland, A. M., Abou-Elanwar, A. M. (2013) EDTA Versus Nitric Acid Modified Activated Carbon For Adsorption Studies of Lead (II) From Aqueous Solutions. *Journal of Applied Sciences Research*, 9(1), 897-912.

9 Anexo

9.1 Procedimiento test de adsorción

Se realizaron test de adsorción en solución monocomponente empleando los materiales DMAC y DMAC-HNO₃. A continuación, se detalla el procedimiento:

- i. Se diluyeron 3 ml de cada solución de 100 mg L⁻¹ en un volumen total de 3 L de solución monocomponente, para obtener una concentración de 100 µg L⁻¹ de cada metal pesado.
- ii. Se preparó un buffer de fosfato de pKa de 7,2 en 1 L, utilizando 1,0207 g de KH₂PO₄ y 1,3064 g de K₂HPO₄. Esta solución se agregó al volumen total de solución de cada metal.
- iii. Se agregaron 0,05 g de cada carbón en 6 frascos de vidrio ámbar cada uno, para obtener una dosis de 100 mg L⁻¹.
- iv. Se extrajeron 500 ml de la solución de cada metal pesado en cada frasco y se agregaron a las 2 muestras de cada carbón.
- v. Se sellaron los frascos y se mantuvieron en agitación en un shaker por 24 horas a temperatura ambiente.
- vi. Luego de cumplir con el tiempo de agitación, se extrajo 50 ml de muestra de cada frasco utilizando jeringas plásticas de 5 ml provistas con filtros de membranas de 0,22 µm.
- vii. Se determinó la concentración de los metales de cada muestra.

9.2 Procedimiento cinética de adsorción

El procedimiento experimental para el caso de la solución monocomponente es el siguiente:

- i. Se diluyeron 3 ml de cada solución de 100 mg L⁻¹ en un volumen total de 3 L de solución monocomponente, para obtener una concentración de 100 µg L⁻¹ de cada metal pesado.
- ii. Se preparó un buffer de fosfato de pKa de 7,2 en 1 L, utilizando 1,0207 g de KH₂PO₄ y 0,8709 g de K₂HPO₄. Esta solución se agregó al volumen total de cada metal.
- iii. Se agregaron 0,300 g de carbón activado a un matraz Erlenmeyer de 3 L, para obtener una dosis de 100 mg L⁻¹.
- iv. La solución se mantuvo en agitación entre 0 a 10 horas, con 15 tiempos de extracción: 5, 10, 15, 20, 30 y 60 min, y luego cada 1 hora: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 horas.
- v. Transcurrido el tiempo de contacto, se extrajo 15 ml de muestra utilizando jeringas plásticas de 20 ml provistas con filtros de membranas de 0,22 µm.
- vi. Se determinó la concentración de los metales de cada muestra.

El procedimiento experimental para el caso de la solución multicomponente es el siguiente:

- i. Se diluyeron 3 ml de cada solución de 100 mg L^{-1} de Cu(II), Cd(II) y Pb(II) en un volumen total de 3 L de solución multicomponente, para obtener una concentración de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada metal pesado.
- ii. Se preparó un buffer de fosfato de pKa de 7,2 en 1 L, utilizando 1,0207 g de KH_2PO_4 y 0,8709 g de K_2HPO_4 . Esta solución se agregó al volumen total de cada metal.
- iii. Se agregaron 0,300 g de carbón activado a un matraz Erlenmeyer de 3 L, para obtener una dosis de 100 mg L^{-1} .
- iv. La solución se mantuvo en agitación entre 0 a 10 horas, con 9 tiempos de extracción: 5 y 30 min, y luego 2, 4, 6, 8, 9 y 10 horas.
- v. Transcurrido el tiempo de contacto, se extrajo 30 ml de muestra utilizando jeringas plásticas de 10 y 20 ml provistas con filtros de membranas de $0,22 \mu\text{m}$.
- vi. Se determinó la concentración de los metales de cada muestra.

9.3 Diagrama de Pourbaix

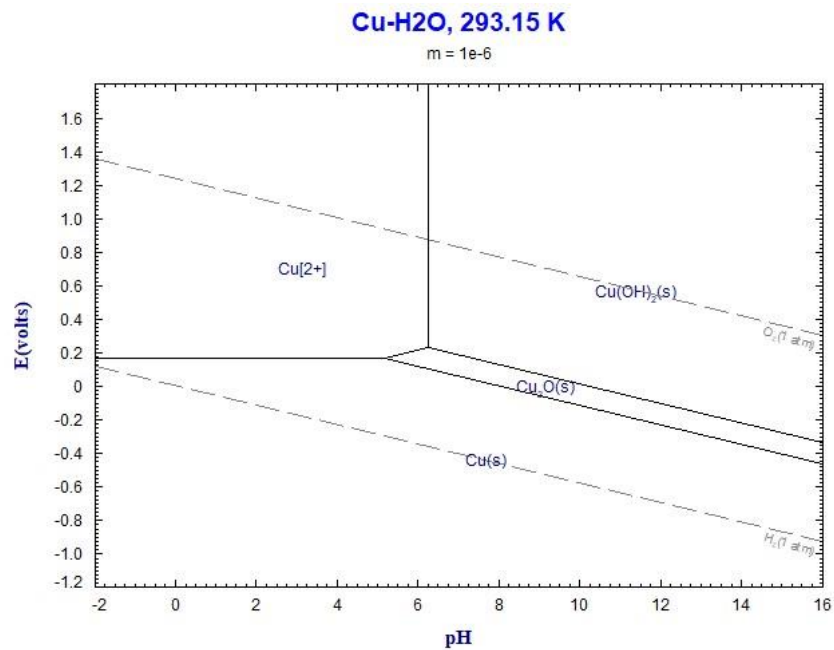


Figura 21. Diagrama de Pourbaix de Cu(II) (E_{pH}-Web, 2023).

9.4 Datos isotermas de adsorción-desorción N₂

Tabla 10. Datos adsorción-desorción N₂ DMAC-HNO₃.

P/P ₀	Cantidad adsorbida (mmol g ⁻¹)	P/P ₀	Cantidad adsorbida (mmol g ⁻¹)
0,011	8,180	0,850	15,752
0,024	8,840	0,901	16,170
0,044	9,513	0,951	16,800
0,049	9,648	0,991	17,713

0,069	10,138	0,996	17,882
0,089	10,552	0,996	17,882
0,109	10,916	0,991	17,800
0,129	11,244	0,951	16,927
0,149	11,543	0,901	16,231
0,169	11,814	0,850	15,793
0,190	12,065	0,801	15,472
0,210	12,295	0,751	15,216
0,230	12,507	0,701	14,991
0,250	12,712	0,651	14,789
0,270	12,893	0,601	14,603
0,290	13,058	0,551	14,425
0,300	13,138	0,501	14,235
0,350	13,481	0,451	14,027
0,400	13,762	0,401	13,785
0,451	13,993	0,351	13,511
0,501	14,193	0,301	13,173
0,551	14,381	0,250	12,759
0,601	14,566	0,200	12,249
0,650	14,754	0,150	11,617
0,700	14,956	0,100	10,826
0,751	15,181	0,050	9,753
0,800	15,440		

9.5 Punto de carga cero

Tabla 11. Punto de carga cero carbones modificados

Carbón activado	DMAC-BM		DMAC-P		DMAC-RV	
	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
1	1,50	1,5	1,52	1,43	1,46	1,37
2	2,03	2,03	2,06	2,06	2,03	2,07
3	3,05	3,11	3,02	2,97	3,06	3,11
4	3,95	4,1	3,92	3,5	3,96	3,9

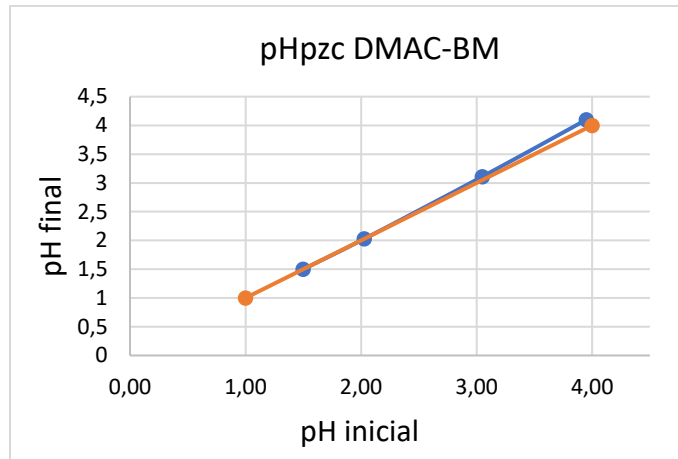


Figura 22. Determinación punto de carga cero DMAC-BM.

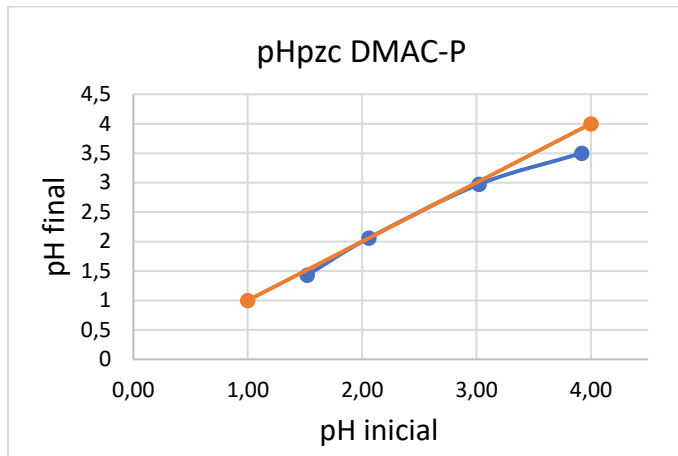


Figura 23. Determinación punto de carga cero DMAC-P.

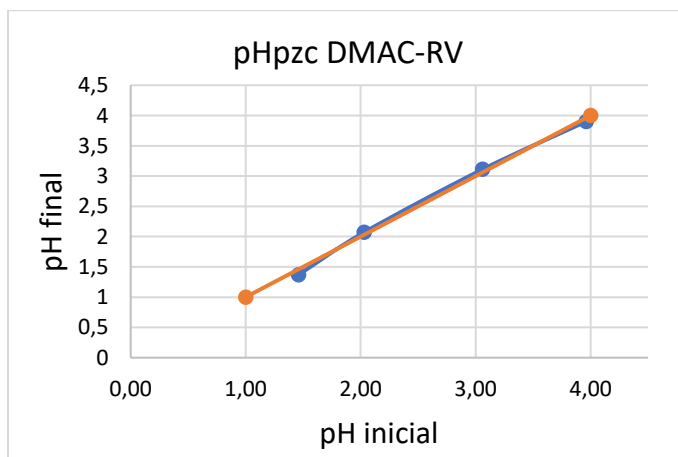


Figura 24. Determinación punto de carga cero DMAC-RV.

Tabla 12. Punto de carga cero DMAC-HNO₃.

pH inicial teórico	pH inicial	pH final
1	1,52	1,48
2	2,03	2,04
3	2,97	2,95
4	4,01	3,92
5	4,94	4,42
6	6,06	4,71
7	6,96	6,48
8	7,98	6,74
9	9,06	6,69
10	10,01	6,72
11	10,92	8,37
12	11,94	10,85

9.6 Cálculo porcentaje de remoción test de adsorción

Tabla 13. Resultados test de adsorción de Cu(II).

Tipo carbón activado	Muestra	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	% Remoción
DMAC-BM	Cu1	0,095	0,0244	74%
DMAC-BM	Cu1.1	0,095	0,0144	85%
DMAC-P	Cu2	0,095	0,0097	90%
DMAC-P	Cu2.1	0,095	0,0089	91%
DMAC-RV	Cu3	0,095	0,0104	89%
DMAC-RV	Cu3.1	0,095	0,0084	91%

Tabla 14. Resultados test de adsorción de Cd(II).

Tipo carbón activado	Muestra	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	% Remoción
DMAC-BM	Cd1	0,095	0,0058	94%
DMAC-BM	Cd1.1	0,095	0,0120	87%
DMAC-P	Cd2	0,095	0,0019	98%
DMAC-P	Cd2.1	0,095	0,0025	97%
DMAC-RV	Cd3	0,095	0,0192	80%
DMAC-RV	Cd3.1	0,095	0,0161	83%

Tabla 15. Resultados test de adsorción de Pb(II).

Tipo carbón activado	Muestra	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	% Remoción
DMAC-BM	Pb1	0,085	0	100%
DMAC-BM	Pb1.1	0,085	0	100%
DMAC-P	Pb2	0,085	0	100%
DMAC-P	Pb2.1	0,085	0	100%
DMAC-RV	Pb3	0,085	0	100%
DMAC-RV	Pb3.1	0,085	0	100%

Tabla 16. Resultados test de adsorción de Cu(II).

Tipo carbón activado	Muestra	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	% Remoción
DMAC-HNO ₃	Cu-1	0,107	0,0149	86%
DMAC-HNO ₃	Cu-2	0,107	0,0155	86%
DMAC	Cu-3	0,107	0,0782	27%
DMAC	Cu-4	0,107	0,0766	29%

Tabla 17. Resultados test de adsorción de Cd(II).

Tipo carbón activado	Muestra	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	% Remoción
DMAC-HNO ₃	Cd-1	0,098	0,0510	48%
DMAC-HNO ₃	Cd-2	0,098	0,0467	52%
DMAC	Cd-3	0,098	0,0919	6%
DMAC	Cd-4	0,098	0,0918	6%

Tabla 18. Resultados test de adsorción de Pb(II).

Tipo carbón activado	Muestra	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	% Remoción
DMAC-HNO ₃	Pb-1	0,120	1,0400	99%
DMAC-HNO ₃	Pb-2	0,120	1,2800	99%
DMAC	Pb-3	0,120	6,9500	94%

DMAC	Pb-4	0,120	-	-
------	------	-------	---	---

9.7 Cálculo capacidad y porcentaje de remoción isoterma de adsorción

Tabla 19. Resultados de isoterma adsorción de Cu(II) en solución monocomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	% Remoción
Cu5	0,0756	4,0264	21%
Cu5.1	0,0756	4,0364	21%
Cu10	0,0631	3,2380	34%
Cu10.1	0,0602	3,5202	37%
Cu30	0,0267	2,3066	72%
Cu50	0,0106	1,7079	89%
Cu70	0,0055	1,2912	94%
Cu70.1	0,0048	1,3018	95%
Cu100	0,0026	0,9335	97%
Cu150	0,0014	0,6305	99%
Cu200	0,0010	0,4751	99%
Cu200.1	0,0007	0,4761	99%

Tabla 20. Resultados de isoterma adsorción de Cd(II) en solución monocomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	% Remoción
Cd5	0,0946	1,5727	8%
Cd5.1	0,0956	1,3737	7%
Cd10	0,0904	1,2275	12%
Cd10.1	0,0903	1,2256	12%
Cd30	0,0748	0,9261	27%
Cd50	0,0649	0,7509	37%
Cd70	0,0569	0,6538	45%
Cd70.1	0,0557	0,6710	46%
Cd100	0,0502	0,5228	51%
Cd150	0,0311	0,4760	70%
Cd200	0,0226	0,4002	78%
Cd200.1	0,0212	0,4066	79%

Tabla 21. Resultados de isoterma adsorción de Pb(II) en solución monocomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	% Remoción
Pb5	-	-	
Pb5.1	0,0646	7,5784	37%
Pb10	-	-	
Pb10.1	0,0607	4,2069	41%
Pb30	0,0263	2,5474	75%

Pb50	0,0198	1,6643	81%
Pb70	-	-	
Pb70.1	0,0166	1,2345	84%
Pb100	0,0000	-	100%
Pb150	0,0000	-	100%
Pb200	0,0000	-	100%
Pb200.1	0,0000	-	100%

Tabla 22. Resultados de isoterma adsorción de Cu(II) en solución multicomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	% Remoción
M5	0,0242	-	-
M5.1	0,0719	4,8718	25%
M10	0,0584	3,7483	39%
M10.1	0,0607	3,5281	37%
M30	0,0298	2,2087	69%
M50	0,0141	1,6437	85%
M70	0,0070	1,2716	93%
M70.1	0,0066	1,2809	93%
M100	0,0037	0,9259	96%
M150	0,0019	0,6287	98%
M200	0,0009	0,4764	99%
M200.1	0,0012	0,4757	99%

Tabla 23. Resultados de isoterma adsorción de Cd(II) en solución multicomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	% Remoción
M5	0,0000	-	-
M5.1	0,0998	0,5687	3%
M10	0,0982	0,4371	4%
M10.1	0,1012	-	-
M30	0,0969	0,1910	6%
M50	0,0876	0,3007	15%
M70	0,0791	0,3350	23%
M70.1	0,0718	0,4404	30%
M100	0,0679	0,3467	34%
M150	0,0503	0,3483	51%
M200	0,0327	0,3490	68%
M200.1	0,0371	0,3273	64%

Tabla 24. Resultados de isoterma adsorción de Pb(II) en solución multicomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	% Remoción
---------	--------------------------------------	--------------------------------------	------------

M5	0,0400	0,2453	3%
M5.1	0,0260	-	-
M10	0,0341	0,7066	17%
M10.1	0,0273	1,3803	34%
M30	0,0369	-	-
M50	0,0174	0,4767	58%
M70	0,0115	0,4230	72%
M70.1	0,0095	0,4531	77%
M100	0,0027	0,3848	93%
M150	0,0025	0,2579	94%
M200	-0,0005	-	-
M200.1	0,0020	0,1959	95%

9.8 Cálculo capacidad y porcentaje de remoción cinética de adsorción

Tabla 25. Resultados de cinética de adsorción de Cu(II) en solución monocomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)	% Remoción
Cu-1	0,0988	0,0129	1%
Cu-2	0,0945	0,0562	6%
Cu-3	0,0911	0,0896	9%
Cu-4	0,0921	-	-
Cu-5	0,0865	0,1358	14%
Cu-6	0,0777	0,2243	22%
Cu-7	0,0645	0,3556	36%
Cu-8	0,0511	0,4901	49%
Cu-9	0,0406	0,5944	59%
Cu-10	0,0339	0,6612	66%
Cu-11	0,0300	0,7010	70%
Cu-12	0,0268	0,7326	73%
Cu-13	0,0234	0,7664	77%
Cu-14	0,0215	0,7854	79%
Cu-15	0,0196	0,8043	80%

Tabla 26. Resultados de cinética de adsorción de Cd(II) en solución monocomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)	% Remoción
Cd-1	0,1309	-	-
Cd-2	0,1217	0,0758	6%
Cd-3	0,1160	0,1322	10%
Cd-4	0,1174	-	-
Cd-5	0,1119	0,1735	13%
Cd-6	0,1039	0,2533	20%
Cd-7	0,0928	0,3643	28%
Cd-8	0,0863	0,4294	33%
Cd-9	0,0801	0,4916	38%
Cd-10	0,0775	0,5172	40%
Cd-11	0,0771	0,5211	40%
Cd-12	0,0726	0,5665	44%
Cd-13	0,0694	0,5986	46%
Cd-14	0,0700	-	-
Cd-15	0,0679	0,6132	47%

Tabla 27. Resultados de cinética adsorción de Pb(II) en solución monocomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)	% Remoción
Pb-1	0,0292	0,5564	66%
Pb-2	0,0195	-	-
Pb-3	0,0205	0,6428	76%
Pb-4	0,0139	-	-
Pb-5	0,0174	-	-
Pb-6	0,0181	0,6675	79%
Pb-7	0,0129	0,7194	85%
Pb-8	0,0142	-	-
Pb-9	0,0083	0,7654	90%
Pb-10	0,0082	0,7664	90%
Pb-11	0,0073	0,7751	91%
Pb-12	0,0091	-	-
Pb-13	0,0056	0,7927	93%
Pb-14	0,0055	0,7931	93%
Pb-15	0,0053	0,7952	94%

Tabla 28. Resultados de cinética adsorción de Cu(II) en solución multicomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)	% Remoción
M-1.1	-	-	-
M-2.1	0,0750	0,2185	23%
M-3.1	0,0642	0,3269	34%
M-4.1	-	-	-
M-5.1	0,0434	0,5349	55%
M-6.1	0,0333	0,6353	66%
M-7.1	0,0271	0,6972	72%
M-8.1	0,0251	0,7170	74%
M-9.1	0,0223	0,7454	77%

Tabla 29. Resultados de cinética adsorción de Cd(II) en solución multicomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)	% Remoción
M-1.1	0,0924	0,0293	3%
M-2.1	0,0732	0,2215	23%
M-3.1	-	0,9530	-
M-4.1	-	0,9530	-
M-5.1	0,0701	0,2520	26%
M-6.1	0,0670	0,2830	30%
M-7.1	0,0640	0,3137	33%
M-8.1	0,0610	0,3433	36%
M-9.1	0,0629	0,3249	34%

Tabla 30. Resultados de cinética adsorción de Pb(II) en solución multicomponente en DMAC-HNO₃

Muestra	C _e (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)	% Remoción
M-1.1	-	-	-
M-2.1	-	-	-
M-3.1	0,0527	0,2398	31%
M-4.1	-	-	-
M-5.1	0,0413	0,3534	46%
M-6.1	0,0335	0,4317	56%
M-7.1	0,0286	0,4807	63%
M-8.1	0,0265	0,5017	65%
M-9.1	0,0215	0,5517	72%