



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Recuperación de metales a través de carbón activado en relaves mineros y posterior uso de aguas en riego.

POR

Maximiliano G. Sandoval

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico.

Profesores Guía

Ximena García C.
Claudia Ulloa

Ingeniera Supervisora

Catalina Torres
Ignacia Ruiz

Noviembre 2025
Concepción, Chile

© 2025 Maximiliano Rodrigo G. Sandoval

© 2025 Maximiliano Rodrigo G. Sandoval

Ninguna parte de esta tesis puede reproducirse o transmitirse bajo ninguna forma o por ningún medio o procedimiento, sin permiso por escrito del autor.

Resumen

El estudio evaluó el desempeño de carbones activados modificados superficialmente para la remoción selectiva de metales en aguas de relaves mineros, orientado a su posible reutilización en riego agrícola según la Norma Chilena NCh 1333. Se desarrollaron y compararon cuatro adsorbentes: un carbón base (ACP), uno oxidado con ácido nítrico (ACP-OX), uno calcinado (DACP) y un derivado dopado con hierro (DACP-Fe).

La caracterización fisicoquímica (FTIR, TGA-MS, pH_{ZCP} y titulación potenciométrica) mostró que la oxidación incorporó grupos oxigenados ácidos ($-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$), aumentando la acidez y reduciendo el pH_{pzc} , mientras que la calcinación los eliminó parcialmente, generando superficies más básicas. Las áreas específicas se mantuvieron altas ($948\text{--}1094\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y la microporosidad dominante, indicando que las modificaciones afectaron principalmente la química superficial.

En los ensayos de adsorción, Cu(II) , Co(II) y Cr(III) presentaron mayor afinidad por ACP-OX, debido a la formación de complejos superficiales con grupos oxigenados; las cinéticas siguieron modelos de pseudo-segundo orden, confirmando quimisorción rápida. En cambio, Mo(VI) fue mejor removido por DACP y DACP-Fe, coherente con la atracción electrostática de superficies básicas y la complejación en sitios Fe(III) . Las concentraciones finales de Molibdeno no cumplieron los límites normativos ($\text{Ce} \leq 0,057\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Se concluye que la funcionalización superficial permite modular la selectividad adsorptiva sin alterar la estructura porosa. ACP-OX se perfila como el mejor adsorbente para cationes (Cu , Co , Cr), mientras que DACP y DACP-Fe son eficaces para oxoaniones (Mo). Se recomienda optimizar el muestreo cinético y extender los ensayos a sistemas en columna y aguas reales de relaves, considerando la regeneración y estabilidad de los materiales.

Abstract

This study evaluates the performance of surface-modified activated carbons for the selective removal of metal ions from mining tailings water, aiming at potential reuse for agricultural irrigation according to the Chilean standard NCh 1333. Three adsorbents were prepared and characterized: an unmodified activated carbon (ACP), an oxidized carbon treated with HNO_3 (ACP-OX), and a thermally calcined carbon (DACP), together with an iron-doped variant (DACP-Fe).

Physicochemical characterization by FTIR, TGA-MS, potentiometric titration, and pH_{pzc} demonstrated that oxidation introduced oxygen-containing acidic groups ($-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$), increasing surface acidity and decreasing pH_{pzc} , while calcination removed these functionalities, yielding more basic surfaces. Textural properties remained essentially unchanged, with high specific areas ($948\text{--}1094\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) and dominant microporosity ($>70\%$).

Adsorption experiments revealed distinct selectivity patterns. ACP-OX exhibited the highest removal of cationic species Cu(II) , Co(II) , and Cr(III) , governed by rapid chemisorption processes described by the pseudo-second-order kinetic model. In contrast, DACP and DACP-Fe were more effective for the anionic species Mo(VI) , due to electrostatic attraction and possible inner-sphere complexation at Fe(III) sites. The final molybdenum concentrations did not comply with the regulatory limit ($C_e \leq 0.057\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

These results demonstrate that controlled surface functionalization effectively modulates adsorption selectivity without compromising porosity. The complementary behavior of ACP-OX and DACP-based materials suggests the feasibility of integrated systems for multimetal removal. Overall, this work confirms the technical viability of surface-engineered activated carbons as sustainable adsorbents for selective metal removal and water reuse in mining environments.

Agradecimientos

A mis profesores guías, que me acompañaron y apoyaron durante todo el proceso. A pesar de las dificultades, siempre supieron ser pacientes conmigo.

A mi familia, que me brindó un apoyo incondicional a lo largo de esta travesía. Sin ellos, no lo habría logrado.

A mis amigos: a Sara y Naxis, que escucharon innumerables teorías mientras buscaba soluciones a los problemas; a Felipito, que me ayudó con la redacción de este trabajo y cuyos ojos sangraron con cada borrador; a mi amigo Francisco, que colaboró con las constantes ediciones de formato y embellecimiento, fiel a su mantra: “la esposa del César no solo debe serlo, sino también parecerlo”; y a Benja, que me sacó de tantos apuros que ya he perdido la cuenta, por lo cual le estoy eternamente agradecido.

Y a muchos otros, cuyo apoyo fue tan valioso que las palabras de un sencillo escrito no le hacen justicia.

¡Muchas gracias!

|

|

Índice

Contenido

Resumen	iii
Abstract	iv
Índice	1
1. Introducción.....	1
2. Objetivos	4
2.1. Objetivos generales.....	4
2.2. Objetivos específicos	4
3. Materiales y métodos.....	5
3.1. Antecedentes teóricos	5
3.2. Carbón activado	7
4. Procedimientos	7
4.1. Modificación superficial	7
4.1.1. Modificación de carbón activado.....	7
4.1.2. Oxidaciones	8
4.1.3. Tratamiento térmico.....	9
4.1.4. Impregnación con hierro.....	10
4.2. Caracterización superficial del adsorbente	11
4.2.1. FTIR	11
4.2.2. Área BET.....	11
4.2.3. TGA-MS.....	11
4.2.4. Titulación potenciométrica	11
4.2.5. Punto de carga cero (pH_{ZCP})	11
4.3. Pruebas de adsorción.....	12
4.4. Isotermas.....	13
4.5. Cinéticas de adsorción	14
4.6. Modelado de isotermas y cinéticas	14
4.6.1. Langmuir	14
4.6.2. Freundlich.....	15
4.6.3. Temkin	15
4.6.4. Modelo de Sips	15
4.7. Cinéticas de adsorción	16
4.7.1. Modelo de Elovich.....	17

4.7.2.	Modelo de difusión intrapartícula (Weber–Morris).....	18
5.	Resultados y discusión.....	19
5.1.	Caracterizaciones	19
5.1.1.	Análisis de FTIR.....	19
5.1.2.	Termogravimetría acoplada a espectrometría de masa (TGA-MS)	20
5.1.3.	Titulación potenciométrica	22
5.1.4.	Punto de carga cero (pH_{ZPC})	23
5.1.5.	Área BET	25
5.2.	Cinéticas.....	25
5.2.1.	Cinética Cobre (II).....	27
5.2.2.	Cinética Cobalto (II).....	28
5.2.3.	Cinética Cromo (III)	29
5.2.4.	Cinética de Molibdeno (VI).....	30
5.3.	Isotermas.....	31
5.3.1.	Isoterma de Cobre (II)	32
5.3.2.	Isoterma de Cobalto (II)	32
5.3.3.	Isoterma de Cromo (III).....	33
5.3.4.	Isoterma de Molibdeno (VI).....	33
5.4.	Test de adsorción.....	34
5.4.1.	Test de remoción de Cobre (II) y Cobalto (II).....	34
5.4.2.	Test de remoción de Cromo (III)	35
5.4.3.	Test de adsorción Molibdeno (VI).....	36
6.	Conclusiones y sugerencias.....	38
7.	Bibliografía.....	40
8.	Anexos.....	43
8.1.	Glosario.....	43

Tabla de figuras

Ilustración 1:esquema de un relave minero	5
Ilustración 2:Modificaciones sobre carbón activado.....	8
Ilustración 3:FTIR zona 3600-3000 [izquierda]; FTIR zona 1750-1000 [derecha](elaboracion propia).....	19
Ilustración 4:mmol por gramo de grupos funcionales por adsorbente.	20
Ilustración 5:potencial v/s volumen de n-butilamina	22
Ilustración 6:Modelación de cinéticas Cobalto [superior izquierda], Molibdeno [superior derecha], Cobre [inferior izquierda] y Cromo [inferior derecha] a 25°C, pH 6 y concentracion de 100 µg/L	27
Ilustración 7:modelacion de isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Sips para Cobre [superior izquierda], Cromo [superior derecha] y Cobalto [inferior] a 25°C y pH 6.....	32
Ilustración 8: Reportes ICP de remoción de Cobalto [izquierda] y Cobre [derecha](Elaboración propia).	34
Ilustración 9:Reportes ICP de remoción de Cromo(Elaboración propia).....	35
Ilustración 10:Diagramas de Pourbaix Cromo [superior derecha], cobre [superior izquierda],cobalto [inferior izquierda] y molibdeno [inferior derecha]; en condiciones de 25°C y concentracion de 10 ug/L.	48
Ilustración 11:fracción especies según pH de cobre, cobalto y molibdeno a 25°C y concentracion de 100µM.	48
Ilustración 12: Isotermas ajustadas a cromo(III).	51
Ilustración 13: Isotermas ajustadas a cobre(II).....	51
Ilustración 14: Isotermas ajustadas a cobalto(II).....	52

Tabla de tablas

Tabla 1:Valores de E_0 y densidad titulable; clasificación según Cid y Pecchi (1985).....	22
Tabla 2: Parámetros de modelación y pH_{ZCP} de cada adsorbente.	23
Tabla 3:Área BET, microporosidad y volumen de poros	25
Tabla 4:Parámetros de modelación de Cinéticas de Adsorción.	26
Tabla 5:Parámetros de modelación de isothermas de adsorción de Cobre, Cobalto y Cromo.	31
Tabla 6:Metales, riesgos y referencias de calidad de agua	46
Tabla 7:Valores de modelación método pH drift.....	49
Tabla 8:Relación microporosidad y criterio 4V/A.	49
Tabla 9:adsorcion para modelacion de Isotermas de Adsorcion.....	54
Tabla 10:Cineticas de Cromo, Cobalto, Cobre y Molibdeno.	56
Tabla 11:Remocion, concentraciones de equilibrio de adsorbentes ACP, ACP-OX, ACP-OXB, DACP y DACP Fe1 y 5% para Cromo, Cobre, Cobalto y molibdeno para pH 4,5 y 6 para volumen de 100mL.	58

1. Introducción

Chile ocupa una posición destacada en la minería mundial, concentrando aproximadamente el 24,5% de la producción global de cobre y situándose como el segundo mayor productor de molibdeno (CIREN, 2023). Este protagonismo ha impulsado el desarrollo económico nacional, pero también ha generado un aumento sostenido en los residuos mineros. Según el Catastro de Depósitos de Relaves del SERNAGEOMIN (2025), existen 828 instalaciones de relaves en el país, de las cuales más del 81% se encuentran inactivas o abandonadas, reflejando una creciente acumulación y una gestión ambiental cada vez más desafiante.

Las aguas asociadas a estos depósitos pueden contener concentraciones elevadas de metales pesados como cobalto [Co(II)], cromo [Cr(III)], cobre [Cu(II)] y molibdeno [Mo(VI)], los cuales presentan distintos grados de toxicidad y persistencia. Si bien algunos de ellos cumplen funciones biológicas esenciales, en concentraciones elevadas pueden provocar efectos adversos significativos. El Cr(III), por ejemplo, puede oxidarse a su forma hexavalente, altamente carcinogénica y nefrotóxica (ATSDR, 2019). El Co(II) y el Cu(II), en exceso, generan estrés oxidativo y alteraciones enzimáticas (INSST, s. f.), mientras que el Mo(VI) puede interferir en la absorción de cobre y hierro, afectando procesos metabólicos esenciales. Desde una perspectiva ambiental, la acumulación de estos elementos puede degradar suelos, reducir la biodiversidad microbiana y contaminar cuerpos de agua, generando impactos duraderos en ecosistemas agrícolas y acuáticos.

Actualmente existen múltiples técnicas orientadas a la recuperación de metales desde relaves, tales como los métodos gravimétricos, magnéticos y de flotación, además de procesos hidrometalúrgicos como la lixiviación química o biológica, la extracción por solventes (SX), el intercambio iónico (IX), la adsorción y la electro obtención. No obstante, su aplicación práctica enfrenta limitaciones técnicas y económicas derivadas de las características propias de los relaves, como su alta proporción de partículas finas, baja ley de metales y la compleja mineralogía que dificulta la liberación de especies valiosas. En este contexto, la búsqueda de alternativas de tratamiento sostenibles se vuelve urgente. La adsorción se destaca por su simplicidad, eficiencia y bajo impacto ambiental, siendo el carbón activado (CA) uno de los materiales más empleados gracias a su elevada área superficial, estructura porosa y abundancia de grupos funcionales capaces de retener especies metálicas disueltas. El tratamiento de aguas de relaves mediante esta técnica podría permitir su reutilización en riego agrícola, conforme a los criterios de la norma chilena NCh 1333, contribuyendo así a una gestión hídrica más sostenible.

Este estudio busca evaluar el comportamiento de adsorción de Co(II), Cr(III), Cu(II) y Mo(VI) en carbón activado, analizando los mecanismos fisicoquímicos implicados y la influencia de las propiedades del adsorbente. De este modo, se pretende aportar conocimiento útil para la mitigación del impacto ambiental de los relaves mineros y promover estrategias que integren el control de contaminación con la valorización de recursos hídricos en zonas afectadas por la minería.

2. Objetivos

2.1.Objetivos generales

- Evaluar la adsorción de metales (Co(II), Cr(III), Cu(II) y Mo(VI)) presentes en aguas claras de relaves mineros, relacionando su comportamiento, capacidad y cinética de adsorción con las características superficiales del adsorbente, para determinar la factibilidad de reúso con fines de riego.

2.2.Objetivos específicos

- Analizar el comportamiento de adsorción individual de los cuatro metales (cobre, cromo, cobalto y molibdeno) en sistemas monocomponentes.
- Determinar los parámetros cinéticos y de equilibrio de adsorción mediante la aplicación de modelos teóricos.
- Evaluar la eficiencia de remoción necesaria para alcanzar los estándares de calidad establecidos para el reúso agrícola del efluente.
- Examinar la factibilidad técnica del tratamiento en términos de eficiencia de remoción y estabilidad de los metales retenidos en el adsorbente.

3. Materiales y métodos

3.1. Antecedentes teóricos

En Chile, el Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN) define los relaves como el material sólido de desecho proveniente del proceso de concentración de minerales, que se transporta generalmente en forma de pulpa (mezcla de sólidos finamente molidos y agua). Estos materiales se depositan en obras de ingeniería denominadas depósitos de relaves, los cuales deben cumplir con los requisitos de diseño, construcción, operación y cierre establecidos en el Decreto Supremo N.º 248 del Ministerio de Minería.

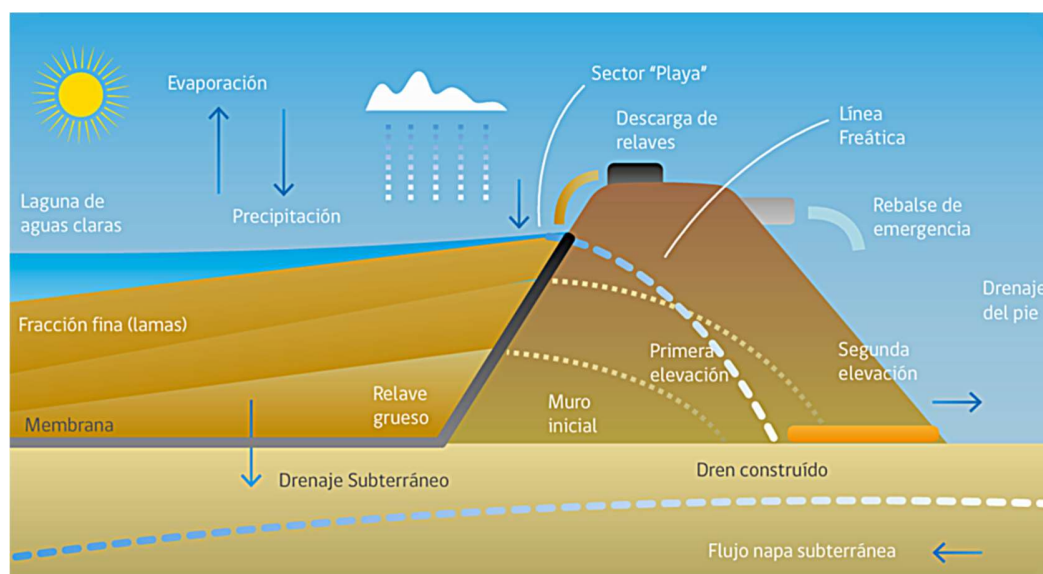


Figura 1: esquema de un relave minero

Un depósito de relaves es una estructura compleja diseñada para asegurar la estabilidad física, hidráulica y química de los materiales almacenados. De manera general, se compone de las siguientes partes:

- Muro de contención o muro inicial: estructura principal que confina los relaves. Puede ser construido en etapas sucesivas (elevaciones) mediante el uso de material estéril o arenas del propio relave.
- Cubeta o embalse: zona interior donde se acumulan las fracciones sólidas del relave y el agua residual.
- Playa de relaves: área de deposición del material más grueso (arena), que permite la decantación del agua y actúa como transición entre el muro y la laguna.

- Laguna de aguas claras: cuerpo de agua superficial que se forma por la sedimentación natural de las partículas; sirve como fuente de recirculación de agua hacia la planta concentradora.
- Sistema de drenaje interno y de pie de muro: estructuras (tubos, drenes o capas filtrantes) que permiten el control del nivel freático y el flujo subterráneo para mantener la estabilidad del muro.
- Rebalse de emergencia y canales de contorno: elementos hidráulicos destinados a manejar eventos de precipitación extrema o sobrellenado del depósito.

Además de los componentes sólidos que conforman el depósito, la fracción líquida desempeña un papel esencial en el transporte y sedimentación de las partículas. Durante su disposición, los relaves se conducen en forma de pulpa, cuyo contenido de agua varía según la tecnología utilizada. En general, los relaves convencionales contienen entre 60 y 80 % de agua, los espesados o en pasta entre 35 y 45 %, mientras que los filtrados o de apilamiento “seco” presentan humedades inferiores al 20 %.

Esta alta proporción de agua permite su recirculación hacia la planta concentradora, reduciendo el consumo de agua fresca. Sin embargo, el líquido remanente en la cubeta o laguna de aguas claras no puede emplearse directamente para riego, ya que puede contener sólidos finos, reactivos residuales, sales disueltas y metales traza. Por lo tanto, cualquier posible reutilización agrícola requiere tratamientos previos, monitoreo de calidad y el cumplimiento de las normas chilenas de agua de riego (NCh 1333), además de las normativas sanitarias y ambientales aplicables.

En el contexto nacional, el Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN) ha promovido en los últimos años la revalorización de relaves como una estrategia de aprovechamiento sustentable y reducción de pasivos ambientales. Bajo este enfoque, los relaves no solo se consideran desechos, sino también fuentes potenciales de recuperación de metales de interés económico, especialmente cobre, hierro, molibdeno y oro. Entre las técnicas actualmente utilizadas destacan los procesos gravimétricos, orientados a la concentración de minerales pesados mediante diferencias de densidad; la flotación, que permite recuperar sulfuros residuales a partir de la pulpa de relave mediante reactivos específicos; y la separación magnética, aplicada en relaves con alto contenido de magnetita o minerales ferromagnéticos. En depósitos con fracciones oxidadas o finamente diseminadas, se emplean lixiviaciones químicas o biológicas que permiten solubilizar los metales mediante soluciones ácidas, cloruradas o amoniacales. Estas técnicas, frecuentemente combinadas en circuitos híbridos, se seleccionan en función de la caracterización mineralógica y geoquímica del relave, constituyendo un

pilar central en la transición hacia una minería secundaria sustentable, alineada con los lineamientos del Plan Nacional de Depósitos de Relaves para una Minería Sostenible impulsado por SERNAGEOMIN.

En este contexto, diversos estudios han explorado el uso de materiales adsorbentes, como el carbón activado, para remover metales y contaminantes presentes en las aguas provenientes de los depósitos de relaves. Por ello, a continuación, se revisan los principales aspectos estructurales y funcionales del carbón activado, su clasificación y sus mecanismos de adsorción.

3.2. Carbón activado

El carbón activado es un material carbonáceo altamente poroso con una estructura amorfa, intermedia entre el grafito y el grafeno, formada por dominios sp^2 aromáticos desordenados. Presenta áreas específicas típicamente entre 500 y más de 3000 $m^2 \cdot g^{-1}$, dependiendo del precursor y del método de activación empleado.

Según la clasificación de poros de la IUPAC, su textura jerárquica se define por el tamaño de poros: Microporos (< 2 nm): dominan la capacidad de adsorción; a veces se distingue entre ultra microporos. Mesoporos (2–50nm): facilitan la difusión interna del adsorbato. Macroporos (> 50 nm): actúan como canales de transporte y acceso a la estructura interna.

La superficie del carbón activado contiene grupos funcionales oxigenados ($-OH$, $-COOH$, $C=O$, fenólicos) y, en algunos casos, heteroátomos (N, S, P) que sirven como sitios activos o proxys en la adsorción de metales, complementando el marco aromático sp^2 .

4. Procedimientos

4.1. Modificación superficial

4.1.1. Modificación de carbón activado

El carbón activado utilizado como material base en todas las modificaciones fue el carbón comercial Pittsburgh tipo CAL 12x40, producido y comercializado por la empresa Calgon Carbon Corporation.

Este carbón fue utilizado sin modificación previa en pruebas de adsorción de Cu (II), Co (II), Cr (III) y Mo (VI), y fue sometido a las distintas etapas de oxidación e impregnación descritas en las secciones

siguientes.

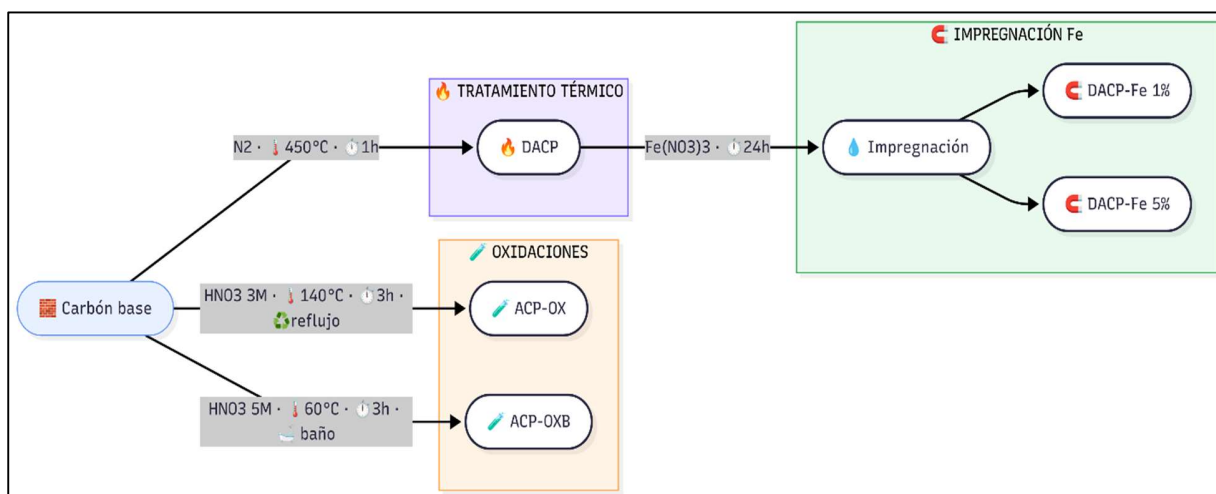


Figura 2: Modificaciones sobre carbón activado.

4.1.2. Oxidaciones

4.1.2.1. ACP-OX

La modificación del carbón activado se basó en el procedimiento ampliamente estudiado de modificación química por ácido nítrico (Rivera-Utrilla, 2011), el cual consiste en una oxidación química severa para incrementar la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie del adsorbente. Este tipo de tratamiento mejora la afinidad del material por cationes metálicos, debido a la formación de grupos carboxilo, fenol, lactona y carbonilo, los cuales actúan como sitios activos para la adsorción. Se pesaron 10 g de carbón activado Pittsburgh y se colocaron en un matraz de fondo plano de 500 mL Pyrex. Se añadió ácido nítrico 3 M en una relación de 1:20 g · mL⁻¹, es decir, 200 mL de HNO_3 . La mezcla se calentó hasta 140 °C sobre una placa calefactora con agitación magnética IKA C-MAG HS 7 Stirrers, y se acopló un sistema de refrigeración por agua mediante un condensador tipo Liebig para evitar la emisión de vapores nocivos, principalmente óxidos de nitrógeno (NO_2 y N_2O_4). La reacción se mantuvo bajo agitación a 300 rpm durante 3 horas. Finalizado el proceso, la suspensión se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Posteriormente, se lavó el carbón activado con 2 litros de agua destilada hasta que el pH del lavado alcanzó un valor cercano a 5 (limitado por el pH del agua empleada, ~6), verificado mediante papel indicador pH. Finalmente, la muestra se secó en estufa a 105 °C durante 24 horas, en las dependencias del Laboratorio de Carbones y Catalizadores de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Concepción.

4.1.2.2. ACP-OXB

Se realizó una modificación oxidativa del carbón activado Pittsburgh (ACP) mediante tratamiento ácido. Para ello, se pesaron 2 gramos de ACP y se colocaron en un matraz de fondo plano de Pyrex al que se añadieron 20 mL de ácido nítrico (HNO_3) al 5 M. El sistema fue sumergido en un baño maría mantenido a una temperatura constante de 60 °C, con una agitación continua a 180 rpm durante 3 horas, con el objetivo de asegurar una distribución térmica homogénea en todo el volumen de reacción.

Finalizado el tiempo de reacción, la muestra fue dejada en reposo durante 30 minutos para alcanzar temperatura ambiente. Posteriormente, se procedió al lavado del material con aproximadamente 500 mL de agua Milli Q, controlando constantemente el pH del efluente mediante papel indicador, hasta alcanzar un valor cercano a pH 5, indicando la remoción adecuada del exceso de ácido. El sólido obtenido, designado como ACP-OXB, fue transferido a un horno de caja Lindberg/blue M y secado a 105 °C durante 24 horas. Finalmente, el material seco se almacenó en un tubo Falcon y se conservó en un desecador, con el fin de evitar la absorción de humedad ambiental y preservar sus propiedades superficiales.

4.1.2.3. ACP-OX5

Con fines comparativos, se preparó un adsorbente siguiendo el mismo procedimiento descrito para ACP-OX, variando únicamente la concentración del ácido nítrico empleada en la etapa de oxidación. En este caso, se utilizó una solución de HNO_3 5 M, con el objetivo de evaluar el efecto de una mayor concentración ácida sobre el grado de funcionalización superficial del carbón activado.

4.1.3. Tratamiento térmico

4.1.3.1. DACP (Deoxygenated Activated Carbon Pittsburg)

Se realizó un tratamiento térmico del carbón activado con la intención de eliminar grupos oxigenados basado en interpretaciones de análisis termogravimétrico acoplado a espectrometría de masas, de acuerdo con lo reportado por Rocha,2023, quien identificó los rangos de descomposición térmica de diversos grupos funcionales en una amplia gama de carbones activados. Según estos resultados, se observa que, a temperaturas cercanas a 450 °C, se produce la descomposición de grupos funcionales ácidos, tanto carboxílicos fuertes como débiles. En base a esta información, se introdujeron 4 gramos de carbón activado Pittsburgh en una navetilla de hierro dentro de un horno tubular horizontal, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo constante de 200 mL/min, con el objetivo de evitar procesos de oxidación o combustión durante el calentamiento. La temperatura se incrementó hasta 450 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min durante 1,5 horas, seguida de una etapa de

mantenimiento isotérmico por 1 hora. Este perfil de calentamiento fue diseñado para minimizar la posibilidad de colapso estructural de los poros del material en base a estudios relacionados a la rampa de calentamiento y los efectos de este en la porosidad (Błażewicz,1999). Una vez finalizado el tratamiento, la muestra se dejó enfriar dentro del horno por un período de 4 horas, tras lo cual se retiró, se almacenó en un tubo Falcon, y fue depositada en un desecador para evitar la adsorción de humedad ambiental.

4.1.4. Impregnación con hierro

4.1.4.1. DACP-Fe

Se pesó 1 g de carbón activado desoxigenado (DACP) y se prepararon dos soluciones acuosas de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en matraces aforados de 50 mL, conteniendo las masas necesarias para obtener cargas nominales de 1 % y 5 % en p/p de hierro respecto al carbón (0,0721 g y 0,3621 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, respectivamente). Las sales se disolvieron en agua Milli-Q y el volumen se aforó a 50 mL. Cada solución de nitrato férrico se mezcló con 1 g de DACP en frascos Duran de 50 mL, sellados, y se dejaron en agitación durante 24 horas en un agitador incubador modelo Kansas 20L a temperatura ambiente. Posteriormente, las suspensiones se filtraron mediante un sistema de filtración por vacío empleando membranas de 0,45 μm . El sólido impregnado se secó en mufla a 105 °C durante 12 horas, con una rampa inicial de calentamiento de 2 °C/min. Luego, se realizó un lavado suave con 500 mL de agua Milli-Q para eliminar exceso de nitratos no fijados. El material se volvió a filtrar, y finalmente se secó en estufa a 105 °C durante 6 horas adicionales. Las muestras resultantes se denominaron DACP-Fe(1%) y DACP-Fe(5%), y se almacenaron en tubos Falcon dentro de un desecador.

4.2. Caracterización superficial del adsorbente

4.2.1. FTIR

Con el fin de identificar grupos funcionales oxigenados en la superficie de los carbones activados, se realizó un análisis de espectroscopía de infrarrojo en el Centro de Microscopia Avanzada de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad de Concepción. Utilizando un espectrómetro FT-IR Spectrum Frontier acoplado a un microscopio Spotlight 400 Perkin Elmer.

4.2.2. Área BET

El área superficial específica de los carbones modificados se determinó mediante un análisis adsorción-desorción utilizando N_2 a 77 K utilizando un equipo Gemini VII. Los datos obtenidos se interpretaron mediante BET (Brunauer-Emmett-Teller) para calcular el área superficial.

4.2.3. TGA-MS

Se efectuó un estudio termogravimétrico en combinación con espectroscopia de masas TGA-MS este método permite determinar los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado.

4.2.4. Titulación potenciométrica

Las titulaciones potenciométricas se realizaron con el objetivo de determinar la cantidad e intensidad de los sitios ácidos presentes en la superficie del carbón activado, siguiendo el procedimiento descrito por Cid y Pecchi (1985). Para cada ensayo, se colocaron 90 ml de acetonitrilo en un vaso precipitado de 300 ml, al cual se añadieron 0,0150 g de carbón activado. A continuación, se agregaron 20 μ L de n-butilamina 99,9% de pureza y la mezcla se mantuvo bajo agitación constante en un agitador magnético IKA C-MAG HS 7 Stirrers a 300 rpm, durante 3 horas a temperatura ambiente, sellando el recipiente con Parafilm para evitar la evaporación del disolvente. Finalizado este período de equilibrio, se inició la titulación por adición incremental de 20 μ L de n-butilamina cada 2 minutos, utilizando un pH-metro L-512 Peak Instruments configurado en modo de lectura potenciométrica (mV). Los valores de potencial se registraron manualmente tras cada adición. Este procedimiento se repitió hasta completar un total de 50 adiciones sucesivas, anotando tanto el volumen acumulado del titulante como el valor correspondiente de potencial eléctrico (mV).

4.2.5. Punto de carga cero (pH_{ZCP})

Se prepararon soluciones de NaCl 0,01 M (25 mL) en frascos Duran de 100 mL. Cada solución se ajustó a un valor de pH inicial en un rango de 3 a 9, mediante la adición de pequeñas cantidades de HCl 0,1 M / 0,01 M y NaOH 0,1 M / 0,01 M, controlando el pH con un pH-metro L-512 Peak

Instruments. A cada frasco se le añadieron 0,075 g de carbón activado, y las muestras se colocaron en un agitador incubador modelo Kansas 20L a temperatura constante durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se midió nuevamente el pH de cada solución. Los valores de pH inicial se graficaron contra los valores de pH final. El pH_{pzc} se determinó como el punto de intersección entre la línea recta pH inicial = pH final (pendiente unitaria) y la curva experimental obtenida. Este punto corresponde al pH en el cual la superficie del adsorbente no presenta carga neta, ya que no se observa cambio en el pH de la solución tras el contacto con el material.

4.3.Pruebas de adsorción

Las soluciones madre se obtuvieron a partir de diluciones de sales metálicas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100 mg L^{-1}

- Se realizaron experimentos de adsorción individual monocomponente para cobre cobalto, cromo y molibdeno, utilizando muestras de ACP, ACP-OX, ACP-OXB, DACP, DACP-Fe1% Y DACP-Fe5%, a pH 4,5 y 6.
- Para preparar las soluciones de trabajo, se diluyó 1 mL de la solución madre en un volumen de 1000 mL de agua Milli-Q, obteniendo así una concentración final de $100 \mu\text{g L}^{-1}$.
- Se ajustó el pH de 500 mL de estas soluciones mediante la adición de HCl 0,1M y NaOH 0,1M hasta alcanzar los valores deseados, monitoreando a través de un pH metro L-512 Peak Instruments.
- Posteriormente se pesaron 0,001 g de cada muestra de carbón modificado, los cuales se colocaron en frascos de vidrio ámbar. A cada uno de los frascos se le añadieron 100 mL de la solución metálica a pH controlado.
- Los frascos se sellan y se agitaron por 24hrs en un agitador incubador modelo Kansas 20L, a temperatura ambiente.
- Transcurrido ese tiempo, se extrae una muestra de 50 mL de cada frasco a través de jeringas de 5 mL, filtrando las muestras a través de membranas de $0,45 \mu\text{m}$.
- La concentración residual de los metales se determinó mediante espectrometría óptica con plasma acoplado inductivamente, en los laboratorios de Ciencias ambientales EULA, Universidad de Concepción.

La remoción de metales se calculó a través de la expresión:

$$Remoción(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial $\mu g L^{-1}$ y C_e la concentración en equilibrio $\mu g L^{-1}$.

Se selecciono como materia prima y mejor candidato la modificación realizada para la adsorción de cationes metálicos el ACP-OX y para la adsorción de aniones metálicos el DACP-Fe1%.

4.4. Isotermas

Se realizaron pruebas de adsorción monocomponente para cobre (II), cromo (III) y cobalto (II) utilizando carbón activado ACP-OX, y pruebas de adsorción de molibdeno (VI) sobre DACP-Fe1%.

El procedimiento experimental se detalla a continuación:

- Se diluyeron 2 mL de cada solución madre de los metales, con concentración $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, en 2 litros de agua Milli-Q, obteniendo soluciones monocomponente con concentración final de $100 \mu\text{g/L}$.
- El pH de cada solución se ajustó a 6 mediante adición de HCl 0,1 M o NaOH 0,1 M, utilizando un pH-metro L-512 Peak Instruments. Este valor de pH se seleccionó como referencia y en simulación de un relave.
- Una vez preparadas las soluciones, se pesaron muestras de carbón activado de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90 y $100 \mu\text{g}$, las cuales se colocaron en frascos de vidrio ámbar.
- A cada frasco se le agregaron 100 mL de la solución monocomponente previamente ajustada a pH 6. Posteriormente, las muestras se agitaron durante 72 horas en un agitador incubador modelo Kansas 20L, a temperatura ambiente.
- Transcurrido este tiempo, se extrajeron 50 mL de cada frasco utilizando jeringas de 5 mL y se filtraron a través de membranas de $0,45 \mu\text{m}$. Finalmente, se determinó la concentración residual de cada metal en las soluciones filtradas.

4.5. Cinéticas de adsorción

El procedimiento es el siguiente:

- Se diluyeron 2 mL de cada solución madre de los metales, con concentración 100 mg/L, en 2 litros de agua Milli-Q, obteniendo soluciones monocomponente con concentración final de 100 µg/L.
- El pH de cada solución se ajustó a 6 mediante adición de HCl 0,1 M o NaOH 0,1 M, utilizando un pH-metro L-512 Peak Instruments.
- Una vez ajustado el pH, cada solución se transfirió a un vaso precipitado de 2 L, equipado con un agitador magnético.
- Para realizar el ensayo cinético, se extrajeron 15 mL de la solución del vaso y se colocaron en un recipiente separado. Sobre esta alícuota se agregaron 0,2 g de carbón activado, iniciando así el experimento de adsorción.
- A intervalos de tiempo definidos (5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 540 y 600 minutos), se extrajeron 15 mL de la suspensión mediante jeringas de 20 mL, filtrando cada muestra a través de membranas de 0,45 µm. Las muestras filtradas se conservaron en tubos Falcon de 15 mL para su posterior análisis.

La concentración residual de cada metal se determinó mediante espectroscopía ICP. La cantidad de metal adsorbido a cada tiempo t se calculó a través de la ecuación:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de la solución ($\mu\text{g L}^{-1}$), C_t es la concentración tras un tiempo t ($\mu\text{g L}^{-1}$), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g).

4.6. Modelado de isotermas y cinéticas

4.6.1. Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo teórico válido para la adsorción monocapa sobre una superficie homogénea con un número finito de sitios idénticos de adsorción e interacción intermolecular despreciable.

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Donde los parámetros $q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) es una constante que denota la capacidad máxima de adsorción y K_L (L mg^{-1}) define la afinidad de adsorbato por el adsorbente

4.6.2. Freundlich

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que no asume homogeneidad de la energía de los sitios en la superficie y sin límite de carga máxima de adsorción, y muestra una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característico de una superficie heterogénea.

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

Los parámetros de K_F ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-\frac{1}{n}}$) y n caracterizan la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente; K_F alcanza el valor de q_e mientras más se acerca C_e a la unidad. Este se puede interpretar como un indicador de la intensidad de la adsorción.

4.6.3. Temkin

El modelo de Temkin se caracteriza por una distribución uniforme de energía de unión, hasta un punto máximo, introduce constantes cuyos valores dependen del calor de adsorción inicial y supone una disminución lineal del calor de adsorción con el grado de recubrimiento.

$$q_e = B \ln(AC_e) \quad (5)$$

Donde B es una constante que está relacionada con el calor de adsorción y A ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) es la constante de unión en equilibrio, correspondiente a la máxima energía de unión.

4.6.4. Modelo de Sips

El modelo de Sips, también conocido como modelo de Freundlich-Langmuir, combina características de ambas isoterma para describir el equilibrio de adsorción en superficies heterogéneas. Su ecuación general es:

$$q_e = \frac{q_m(K_S C_e^n)}{1 + K_S C_e^n} \quad (6)$$

donde q_e es la cantidad de adsorbato en equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_m representa la capacidad máxima de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_s es la constante de afinidad de Sips ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y n es el parámetro de heterogeneidad del sistema.

Cuando $n = 1$, el modelo de Sips se reduce a la isoterma de Langmuir, describiendo un sistema homogéneo; mientras que, para bajas concentraciones del adsorbato, se comporta de manera similar al modelo de Freundlich. Este modelo resulta útil para representar el equilibrio en sistemas heterogéneos a altas concentraciones, evitando la limitación de crecimiento indefinido que presenta Freundlich.

4.7. Cinéticas de adsorción

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

La ecuación de pseudo primer orden o ecuación de Lagrengen asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia de la concentración de equilibrio y la concentración en un tiempo determinado t .

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Donde k_1 es la constante de pseudo-primer orden (min^{-1}) q_e y q_t son las capacidades de adsorción en equilibrio y un tiempo t . los valores numéricos k_1 y q_e son obtenidos de la pendiente y del intercepto de la forma lineal de la ecuación de pseudo primer orden.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (8)$$

el modelo de pseudo primer orden asume como limitante de la adsorción la transferencia de masa del seno de la solución hacia la superficie del adsorbente.

Ecuación de pseudo segundo orden o ecuación de Ho se basa en la suposición de que el proceso de adsorción está regido principalmente por la interacción química entre el adsorbato y los sitios del adsorbente, más que por difusión.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Donde k_2 es la constante de pseudo segundo orden ($g \cdot (mg \cdot \min)^{-1}$) los valores numéricos de K_2 y q_e son obtenidos de manera lineal a través de la ecuación

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

4.7.1. Modelo de Elovich

El modelo de Elovich se utiliza comúnmente para describir procesos de adsorción en superficies heterogéneas y se fundamenta en la suposición de que la velocidad de adsorción disminuye de manera exponencial con el incremento en la cobertura de la superficie. Su ecuación diferencial se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (11)$$

donde α (mg) es la velocidad inicial de adsorción y β ($g \cdot mg$) está relacionada con el grado de cobertura de la superficie y la energía de adsorción. La forma integrada de la ecuación puede escribirse como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (12)$$

De esta manera, los valores de α y β pueden determinarse a partir de la pendiente y el intercepto de la gráfica de q_t frente a $\ln(t)$. El modelo de Elovich suele aplicarse en sistemas donde los sitios de adsorción son energéticamente heterogéneos.

4.7.2. Modelo de difusión intrapartícula (Weber–Morris)

Este modelo evalúa si la etapa controlante de la adsorción es la difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente. Propone que, cuando la difusión intrapartícula gobierna la velocidad global, la relación entre la capacidad adsorbida y la raíz del tiempo es lineal.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (13)$$

donde q_t es la cantidad adsorbida en el tiempo t (mg g^{-1}), k_{id} es la constante de difusión intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) y C (mg g^{-1}) está asociada al espesor de la capa límite (resistencia por difusión externa).

k_{id} y C se obtienen a partir de la pendiente y el intercepto de la gráfica lineal de q_t frente a $t^{1/2}$. Si la recta pasa por el origen ($C \approx 0$), la difusión intrapartícula puede considerarse la única etapa limitante. Si existe un intercepto positivo ($C > 0$), indica la presencia de resistencia en la película externa (capa límite) además de la difusión intrapartícula. Frecuentemente se observan tramos multilíneales; un primer tramo (rápido) se atribuye a difusión película/superficie, un tramo intermedio a difusión intrapartícula y, finalmente, un tramo casi horizontal asociado al equilibrio.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterizaciones

5.1.1. Análisis de FTIR

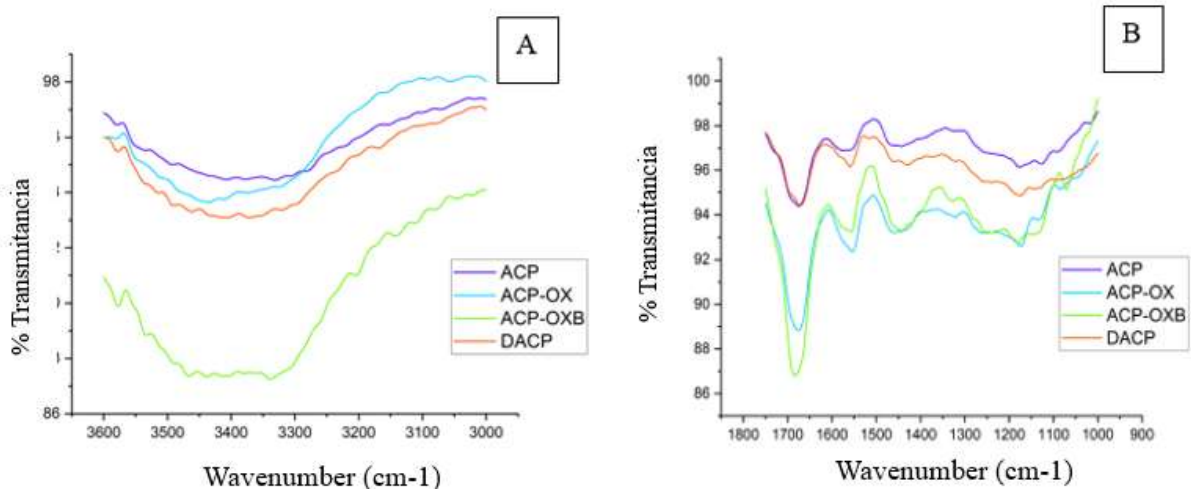


Figura 3: FTIR zona 3600-3000 [A]; FTIR zona 1750-1000 [B](elaboracion propia).

Los espectros se registraron en el rango 4000–600 cm^{-1} y se expresan en porcentaje de transmitancia. Dado que los materiales carbonosos presentan una fuerte absorción y dispersión de radiación infrarroja, la interpretación en modo transmisión con pastillas de KBr resulta limitada, siendo necesario considerar la contribución de la línea base. En este contexto, técnicas como ATR-FTIR o DRIFTS se consideran más adecuadas por su mayor sensibilidad en superficies altamente absorbentes (Pustahija et al., 2024).

En las muestras oxidadas (ACP-OX) se observa una banda ancha en torno a 3330 cm^{-1} como se logra apreciar en la figura 3A, atribuida a estiramientos O–H de grupos carboxílicos y, en menor medida, alcoholes. La anchura y desplazamiento hacia frecuencias más bajas reflejan la formación de enlaces de hidrógeno, característicos de superficies ricas en grupos carboxilo (Liu et al., 2024). Aunque el carbón fue previamente calentado para reducir el agua adsorbida, no puede descartarse que esta contribuya parcialmente a la señal.

En la región de 1680 cm^{-1} de la figura 3B, aparece una absorción asociada a estiramientos C=O, atribuible a carboxilos, lactonas o quinonas superficiales (Liu et al., 2024). Debido al solapamiento de estas señales, la discriminación de especies individuales mediante FTIR es limitada. No obstante,

el incremento en intensidad y anchura de esta banda en ACP-OX en comparación a ACP sugiere una mayor densidad relativa de grupos oxigenados tras la oxidación con HNO_3 .

De igual forma en torno a 1550 cm^{-1} , más marcada en ACP-OXB, correspondiente al estiramiento asimétrico del ion carboxilato ($-\text{COO}^-$). Cabe señalar que esta región puede superponerse con modos vibracionales aromáticos $\text{C}=\text{C}$, por lo que la asignación debe considerarse tentativa. Sin embargo, la intensificación de esta banda en los carbones oxidados respalda la introducción de grupos carboxílicos, los cuales en condiciones de pH ácido a neutro pueden encontrarse parcial o totalmente desprotonados ($-\text{COO}^-$) (Liu et al., 2024; Romadiansyah et al., 2025).

Finalmente, en 1180 cm^{-1} se identifican estiramientos $\text{C}-\text{O}$ característicos de alcoholes, éteres y carboxilos, reforzando la presencia de funciones oxigenadas adicionales en las muestras oxidadas (Romadiansyah et al., 2025).

Los espectros FTIR permiten establecer tendencias cualitativas en la funcionalización superficial: las muestras tratadas con ácido nítrico exhiben una mayor proporción de grupos carboxilo y carboxilato, mientras que el material calcinado muestra una disminución significativa de estas señales. Dado que el solapamiento espectral impide una asignación concluyente, estas observaciones se complementan con TGA-MS mostrada en la sección 5.1.2.

5.1.2. Termogravimetría acoplada a espectrometría de masa (TGA-MS)

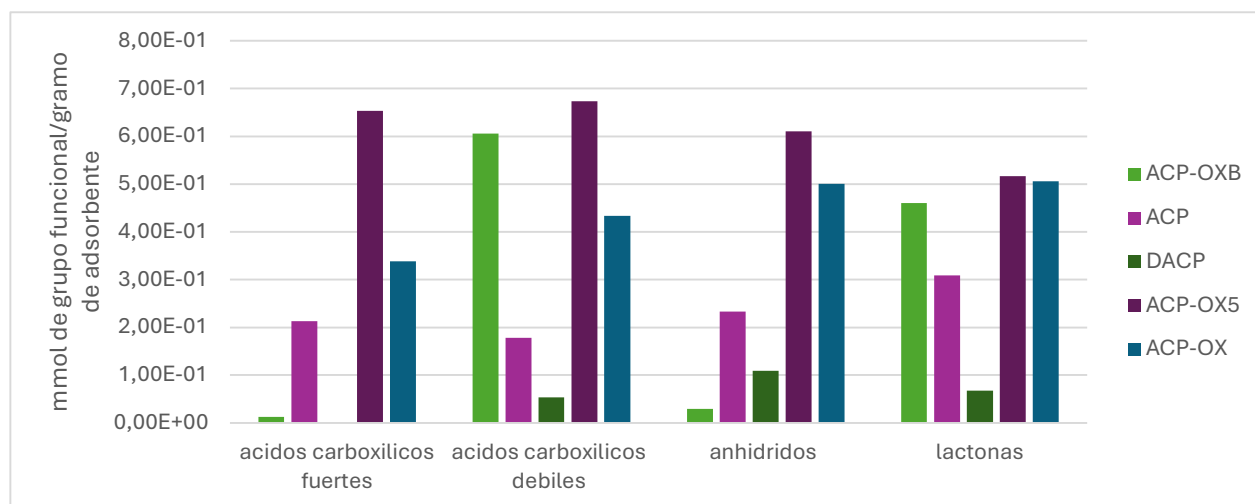


Figura 4: mmol por gramo de grupos funcionales por adsorbente.

El análisis TGA-MS representado en la figura 4, permitió identificar la evolución de CO_2 asociada a distintos grupos oxigenados superficiales. En concordancia con estudios previos en carbones

activados (Zhou et al., 2023; Kalijadis et al., 2011), las desorciones a bajas temperaturas (~150–400 °C) corresponden, principalmente, a la descomposición de carboxilos débiles y fuertes, mientras que las liberaciones en el intervalo 400–600 °C se asocian a lactonas y anhídridos. Esta asignación complementa la información de FTIR, ya que permite discriminar familias funcionales que aparecen superpuestas en este último.

El adsorbente reducido de grupos carboxílicos ácidos (DACP), tratado a 450 °C en atmósfera inerte, mostró, como se aprecia en la figura 4, la menor evolución de CO₂ en todos los rangos, confirmando la eliminación de grupos carboxílicos y lactónicos. Esta tendencia coincide con el FTIR de la Sección 5.1.1, donde las bandas C=O y C–O presentaron intensidades muy reducidas, y explica el aumento del pH_{ZPC} observado posteriormente (véase Sección 5.1.4).

Por contraste, en la misma figura se observa que, los materiales oxidados con ácido nítrico exhibieron perfiles mucho más ricos en grupos oxigenados. ACP-OX5 presentó las mayores intensidades tanto en el dominio de carboxílicos como en el de lactonas y anhídridos, mientras que ACP-OX mostró un patrón cualitativamente similar pero menos intenso, reflejando el efecto de la concentración ácida. Estas observaciones concuerdan con las bandas más intensas de C=O y COO⁻ en FTIR.

El adsorbente ACP-OXB, en cambio, se caracterizó por un predominio de carboxilos débiles y una escasa proporción de carboxilos fuertes; lo que se refleja en FTIR como señales más notorias de C–O y COO⁻ frente a C=O ácido.

La presencia de anhídridos y lactonas es especialmente relevante: aunque menos activos en estado sólido, en contacto con agua tienden a hidrolizarse generando nuevos grupos carboxílicos (dos –COOH en el caso de anhídridos y un –COOH + –OH en el caso de lactonas) (véase sección 5.1.3). A pH de trabajo (4–6), estos grupos se encontrarán parcial o totalmente ionizados (–COO⁻); lo que implica un incremento progresivo de sitios ácidos activos durante el contacto con la solución (Bunton et al., 1966; Gómez-Bombarelli et al., 2013).

En conjunto, el TGA-MS confirma y amplía las tendencias detectadas mediante FTIR: la oxidación nítrica incrementa significativamente la densidad de funciones oxigenadas, mientras que el tratamiento térmico las elimina. Dado que muchas de estas especies se traducen en sitios Brønsted titulables, la siguiente sección profundiza en su evaluación cuantitativa mediante titulación potenciométrica (siguiente sección).

5.1.3. Titulación potenciométrica

Tabla 1: Valores de E_0 y densidad titulable; clasificación según Cid y Pecchi (1985).

Muestra	E_0 (mV)	Descripción	mmol/g	Descripción
DACP	-87,3	sitios ácidos débiles	0,2515	Cantidad moderada de sitios ácidos
ACP-OX5	132,3	sitios ácidos muy fuertes	0,2455	Cantidad moderada de sitios ácidos
ACP	110,7	sitios ácidos muy fuertes	0,2692	Cantidad moderada de sitios ácidos
ACP-OX	166,4	sitios ácidos muy fuertes	0,3016	Elevada cantidad de sitios ácidos
ACP-OXB	79,9	sitios ácidos fuertes	0,2241	Cantidad moderada de sitios ácidos

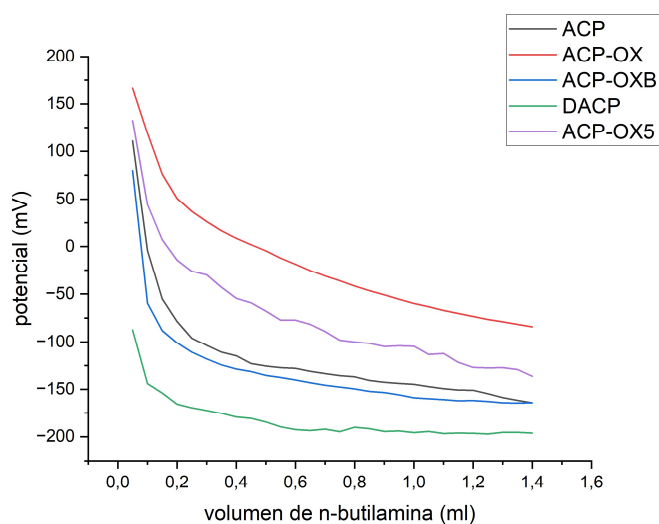


Figura 5: potencial v/s volumen de n-butilamina

La titulación potenciométrica, según Cid y Pecchi (1985), permitió cuantificar comparativamente la fuerza (E_0) y densidad ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) de sitios ácidos en las muestras estudiadas (tabla 1).

Los resultados muestran una tendencia no monótona con la severidad de la oxidación: la condición intermedia (ACP-OX) alcanzó simultáneamente la mayor fuerza y cantidad titulable; mientras que la oxidación más drástica (ACP-OX5) mantuvo una acidez de gran fuerza, pero con densidad moderada. El ACP original conserva sitios muy fuertes, aunque en cantidad intermedia, mientras que el tratamiento térmico (DACP) redujo la acidez global a valores débiles. ACP-OXB, por su parte, presentó la menor densidad de sitios y una fuerza intermedia.

Estas observaciones se entienden a la luz de los resultados previos. En FTIR, ACP-OX mostró intensificación de las bandas de C=O ($\sim 1680\text{ cm}^{-1}$) y COO^- ($\sim 1550\text{ cm}^{-1}$), mientras que en TGA-MS se detectaron fracciones apreciables de lactonas y anhídridos, que pueden hidrolizarse y generar COOH durante el acondicionamiento. Esta convergencia explica la respuesta “alta-alta” de ACP-OX en la titulación.

En ACP-OX5, la severidad del tratamiento introdujo abundante funcionalidad oxigenada (confirmada por FTIR/TGA), pero no toda se tradujo en sitios Brønsted accesibles en las condiciones de ensayo; parte permaneció como anhídridos o lactonas estables. Ello explica que, pese a su elevada fuerza, la densidad titulable fuese menor que en ACP-OX.

El ACP de partida conserva acidez muy fuerte, aunque en menor número de sitios, lo que refleja su baja incorporación de grupos oxigenados. En contraste, el material calcinado (DACP) mostró acidez global débil, coherente con la pérdida de grupos carboxílicos y lactónicos ya evidenciada en FTIR y TGA-MS, aunque es posible que restos de lactonas y anhídridos aún contribuyan por hidrólisis.

En conjunto, la titulación potenciométrica valida las tendencias observadas en FTIR y TGA-MS: la oxidación intermedia maximiza la acidez efectiva, mientras que la calcinación reduce notablemente la densidad de sitios. No obstante, esta técnica no distingue entre estados de protonación dependientes del pH, por lo que resulta necesario analizar la respuesta de las superficies en función de su punto de carga cero (pH_{ZPC}).

5.1.4. Punto de carga cero (pH_{ZPC})

Tabla 2: Parámetros de modelación y pH_{ZCP} de cada adsorbente.

Especie	ACP	ACP-OX	ACP-OXB	DACP	DACP-Fe1%	DACP-Fe5%
Pendiente	-0,2299	0,747	0,571	0,180	-0,15	-0,254
Intercepto	6,34	0,841	1,33	6,03	6,12	6,24
pH_{ZCP}	5,16	3,33	3,11	7,35	5,32	4,98

El método gráfico de *pH drift* permite determinar el pH_{ZPC} de los adsorbentes. A diferencia de la titulación potenciométrica, que cuantifica sitios Brønsted accesibles, el pH_{ZPC} refleja el balance global de cargas superficiales y, por tanto, el comportamiento electrostático del material en solución.

El adsorbente original (ACP), tal como figura en la tabla 2, mostró un pH_{ZPC} de 5,32. Tras la oxidación con HNO_3 , este valor disminuye significativamente hasta 3,33 (ACP-OX) y 3,11 (ACP-OXB), lo que confirma la introducción de grupos oxigenados ácidos (carboxilos, lactonas, fenólicos). Estas especies, previamente identificadas por FTIR y TGA-MS, desplazan la carga superficial hacia valores más negativos, lo que se traduce en mayor afinidad por cationes metálicos a pH de trabajo ≈ 6 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$).

El DACP, en contraste, alcanza en la misma tabla 2 un pH_{ZPC} de 7,28, coherente con la eliminación de grupos oxigenados durante la calcinación, evidenciada en la menor evolución de CO_2 en TGA-MS y en la reducción de bandas oxigenadas en FTIR. La superficie, al remover principalmente carboxilos y lactonas (200–600 °C), adquirió un carácter más básico, generando carga positiva neta a $\text{pH} \approx 6$. Esto explica su afinidad preferente por aniones como el molibdato (MoO_4^{2-}).

La modificación de DACP con Fe(III) produjo un pH_{ZPC} más bajo (5,34 para DACP-Fe1% y 4,98 para DACP-Fe5%) que el del DACP original (7,28), lo que favorece simultáneamente la interacción electrostática con aniones y la complejación específica de oxoaniones metálicos en sitios de Fe(III). De esta forma, DACP-Fe1% muestra un desempeño ligeramente superior en la remoción de Mo(VI), aunque son necesarias caracterizaciones texturales y químicas adicionales para descartar efectos estructurales asociados al proceso de impregnación.

En síntesis, los valores de pH_{ZPC} concuerdan con la evolución de la acidez superficial observada por titulación: la oxidación desplaza la carga superficial hacia valores más ácidos, mientras que la calcinación produce el efecto contrario. No obstante, antes de atribuir diferencias en capacidad adsorbente exclusivamente a la química superficial, es necesario descartar modificaciones texturales. Este aspecto se fue analizado mediante medidas de área y porosidad BET.

5.1.5. Área BET

Tabla 3: Área BET, microporosidad y volumen de poros

Muestra	Área (m ² /g)	Volumen microporos (cm ³ /g)	Volumen total poros (cm ³ /g)
ACP	1042	0,415	0,549
ACP-OX	948	0,376	0,490
ACP-OX5	1003	0,394	0,534
ACP-OXB	1011	0,399	0,523
DACP	984	0,383	0,506
DACP-Fe1%	1093	0,430	0,575
DACP-Fe5%	1041	0,410	0,541

El análisis de área superficial y porosidad de la (Tabla 3: Área BET, microporosidad y volumen de poros) permite evaluar si los tratamientos modificaron la textura de los materiales, factor clave para descartar efectos puramente estructurales en la adsorción.

Los resultados muestran áreas superficiales entre 948 y 1093 m²·g⁻¹, con variaciones moderadas (≈ 3 –11%) entre muestras. La fracción microporosa ($V_{\text{micro}}/V_{\text{total}} \approx 0,74$ – $0,77$) se mantuvo prácticamente invariable, lo que indica que los tratamientos no alteraron de forma significativa la proporción de microporosidad. De manera similar, los anchos medios de poro estimados por el criterio $4V/A$ (revisión de mostraron ser estables ($\sim 2,1$ nm para volumen total y $\sim 1,6$ nm para microporos).

Entre las modificaciones, DACP-Fe1% presenta el mayor incremento de área y volumen de poros, mientras que ACP-OX muestra una ligera disminución. No obstante, estas diferencias son pequeñas y no modifican el carácter predominantemente microporoso de los adsorbentes.

En conjunto, el análisis BET confirma una alta estabilidad estructural: la oxidación ácida, la calcinación y la impregnación con Fe afectan la química superficial sin comprometer de forma sustancial la textura. Por lo tanto, las diferencias de desempeño en adsorción discutidas en secciones anteriores deben atribuirse principalmente a la funcionalización superficial (carboxilos, lactonas, anhídridos, COO^-) y a la carga electrostática modulada por el pH_{ZPC} , más que a cambios texturales.

5.2. Cinéticas

Tal como se indicó en la sección de metodología, las cinéticas de adsorción de Cu(II), Co(II) y Cr(III) no pudieron obtenerse con la confiabilidad deseada debido a limitaciones en el diseño experimental y en la toma de datos. En particular, se aplicó un mismo esquema de muestreo con intervalos de tiempo

uniformes, pese a que las velocidades de adsorción difieren considerablemente entre los sistemas. Esta suposición implícita de que los procesos son del mismo orden de magnitud resultó inadecuada, ya que cada uno presenta un tiempo característico distinto y requiere un intervalo de muestreo ajustado a su propia cinética.

Los resultados muestran que a los 5 minutos (primer punto de muestreo) tanto Cu(II) como Co(II) presentaron porcentajes de remoción de 93 % y 76 % respectivamente. Esto implica que la etapa inicial de adsorción fue demasiado rápida con respecto al primer tiempo de medición y que el muestreo no permite capturar con precisión la fase transitoria, fundamental para la modelación cinética. En consecuencia, los parámetros ajustados deben interpretarse con cautela, ya que no necesariamente reflejan con exactitud el mecanismo subyacente.

Aún con estas limitaciones, los datos experimentales se ajustaron a los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula mediante regresión no lineal en el software OriginPro 2024. Los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla 4: Parámetros de modelación de Cinéticas de Adsorción.

Tabla 4: Parámetros de modelación de Cinéticas de Adsorción.

Modelo de cinética de adsorción	Parámetros	Iones metálicos			
		Cu(II)	Co(II)	Cr(III)	Mo(VI)
Pseudo-primer orden	Q_e	1,079	0,5973	0,5522	--
	K_1	0,6315	0,0119	0,2989	--
	R^2	0,7374	0,92602	0,8357	--
Pseudo segundo orden	Q_e	1,084	0,61639	0,56281	0,5917
	K_2	3,5926	0,30295	1,1657	0,02695
	R^2	0,9169	0,91277	0,9961	0,8753
Elovich	A	--	4289,67	--	0,02525
	b	--	28,90475	--	8,9382
	R^2	--	0,7573	--	0,9192
Difusión intrapartícula	K_{wm}	0,0021	0,00688	0,00362	0,019
	C	1,0502	0,43817	0,49117	0,1223
	R^2	0,6875	0,4247	0,5559	0,9445

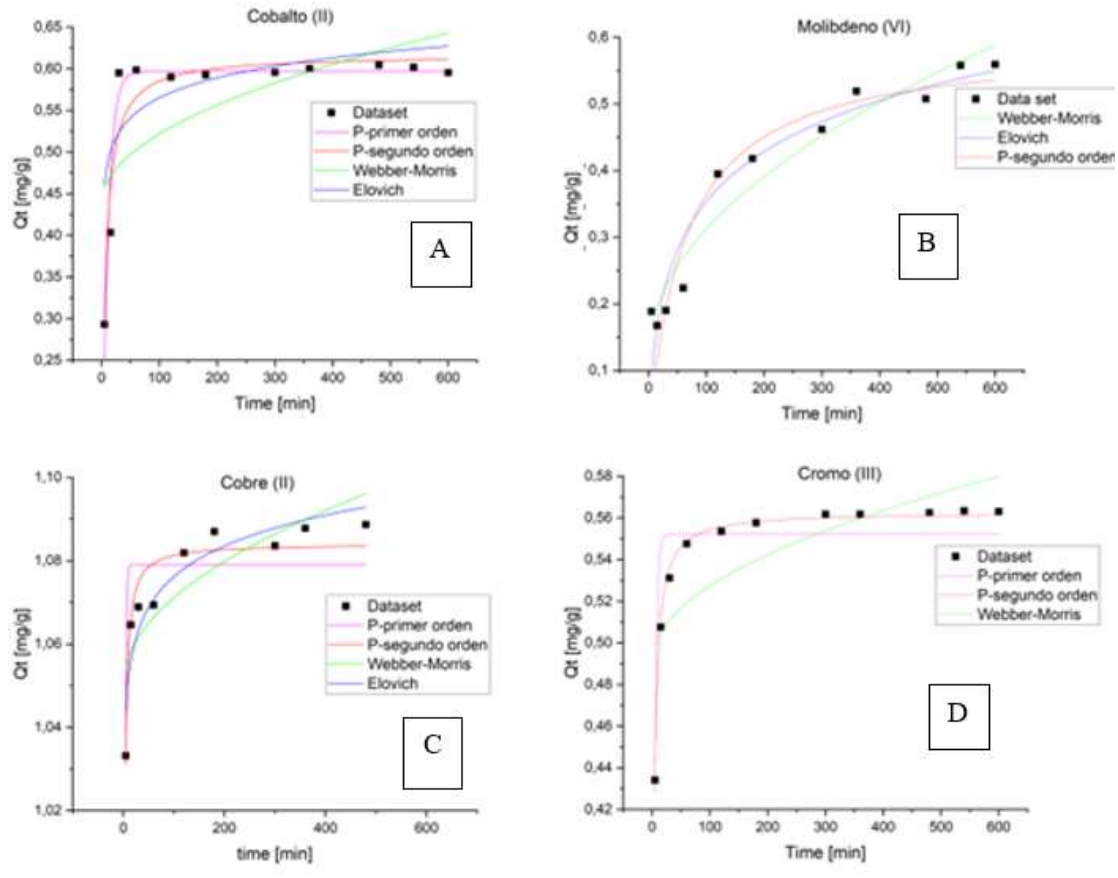


Figura 6: Modelación de cinéticas Cobalto [A], Molibdeno [B], Cobre [C] y Cromo [D] a 25°C, pH 6 y concentración de 100 µg/L .

5.2.1. Cinética Cobre (II)

Para el caso de Cu(II), el modelo de pseudo-segundo orden presenta el mejor ajuste, con un coeficiente de determinación ($R^2 = 0,9169$). Este resultado concuerda con lo reportado en la literatura, donde se ha señalado que en materiales carbonosos modificados con HNO_3 el mecanismo dominante es la quimisorción, lo cual se describe adecuadamente mediante cinéticas de pseudo-segundo orden (Sultana et al., 2022). Sin embargo, otros estudios destacan que la adsorción no suele ajustarse a un único modelo, sino que ocurre en varias etapas: una fase inicial rápida de adsorción superficial, seguida por una etapa más lenta controlada por difusión intrapartícula en los poros del adsorbente (Quindong, 2018).

En este caso, el ajuste al modelo de pseudo-segundo orden arroja los parámetros $Q_e = 1,084 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ y $k_2 = 3,5926 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. A partir de estos valores, se estima un ritmo inicial de adsorción $h = k_2 Q_e^2 = 4,22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ y un tiempo medio de equilibrio $t_{1/2} = 1/(k_2 Q_e) = 0,26 \text{ min}$. Esto explica que el

primer punto experimental, registrado a los 5 min, represente aproximadamente el 93 % de Q_e , lo que indica que la fase transitoria no fue adecuadamente capturada en el ajuste.

Este comportamiento sugiere que el proceso de difusión intrapartícula también tiene una relevancia significativa. Como se señala en la sección de área BET, la proporción de microporosidad es similar en todos los adsorbentes evaluados, presentando relaciones comparables de microporos. La elevada velocidad de adsorción observada contrasta con lo reportado en la literatura, donde se describen remociones cercanas al 75 % después de 20 minutos (Huang, 2017). No obstante, debe señalarse que dichos experimentos se realizaron a pH 4. Tal como se discute en la sección de pH_{ZCP} , el diferencial entre el pH de trabajo y el del adsorbente en este estudio es mayor, lo que podría haber intensificado la velocidad superficial de adsorción, dejando una fracción del proceso limitada por la difusión más lenta en los poros.

5.2.2. Cinética Cobalto (II)

Para Co(II), los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden presentaron coeficientes de determinación similares ($R^2 = 0,9260$ y $0,9128$, respectivamente), por lo que no es posible discriminar el mecanismo únicamente con R^2 . A partir del ajuste PSO se estimaron $h = 0,115 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $t_{1/2} = 5,35 \text{ min}$ y un tiempo característico para alcanzar el 90% de la condición de equilibrio ($t_{90\%} = 48,2 \text{ min}$), lo cual indica que el primer punto experimental (5 min) coincide prácticamente con el tiempo medio de adsorción.

La literatura reporta que, para adsorbentes similares modificados con HNO_3 , la adsorción de Co(II) suele ajustarse adecuadamente al modelo de pseudo-segundo orden (PSO), considerado el predominante en estos sistemas (Demirbas, 2003). Sin embargo, dentro de los mecanismos de transferencia de masa, la difusión intrapartícula suele dominar la fase lenta del proceso. En este estudio, el ajuste al modelo de Weber–Morris presenta un intercepto C elevado; no obstante, dado que los datos experimentales no capturan la etapa inicial de adsorción, dicho valor debe interpretarse únicamente como un parámetro matemático del ajuste y no como evidencia de una resistencia de película significativa. Por tanto, con base en los resultados obtenidos, no es posible inferir con certeza la dinámica mecanicista del proceso de adsorción.

5.2.3. Cinética Cromo (III)

Para Cr(III), el modelo de pseudo-segundo orden describe los datos con alta fidelidad ($Q_e = 0,5628 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; $k_2=1,1657 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $R^2 = 0,9961$). De estos parámetros se obtienen $h=0,369 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $t_{1/2}=1,52 \text{ min}$ y $t_{90\%}=13,7 \text{ min}$, lo que indica que el primer punto se sitúa entre el tiempo medio y el tiempo para la remoción del 90 % de la capacidad, sin capturar la región inicial sub-minuto.

Esto es concordante con lo reportado en la literatura, que señala Haiwen Ma, 2017 se reportó una predominante cinética de PSO, señalando que existencia de una complejacion parcial con los carboxilatos superficiales. Esto es concordante con lo señalado por FTIR y TGA-MS en secciones anteriores, ya que el adsorbente utilizado presento una alta cantidad de sitios ácidos, además de una gran cantidad de anhídridos y lactonas que funcionan como sitios Brønsted al hidrolizarse, dando como resultado una fase predominantemente dominada por la química superficial y una menor ponderación de una difusión Weber-Morris debido a que la matriz carbonosa, como se menciona anteriormente, presenta un ~75% relación de volumen microporo/volumen total, estas estructuras suelen estrechar los microporos, dificultando su acceso a estos.

Un aspecto importante para considerar es la disminución en las concentraciones de cromo al comparar pH 4 (81,98 $\mu\text{g/L}$) con pH 6 (47,73 $\mu\text{g/L}$). Esta reducción, a pesar de haberse utilizado la misma concentración de partida en ambas pruebas, puede atribuirse a la formación de especies precipitables, principalmente $\text{Cr}(\text{OH})_3 \text{ (s)}$. Como se aprecia en los diagramas de Pourbaix (Figura 10) y como se desarrolla en el apartado , a pH cercanos a 6 existe una mayor probabilidad de formación de especies insolubles, mientras que a pH 4 esta tendencia es prácticamente nula.

En este sentido, los resultados muestran que a pH 6 la concentración medida de cromo en solución fue de 47,73 $\mu\text{g/L}$. De manera consistente, un cálculo teórico bajo las mismas condiciones indica que, partiendo de una concentración inicial de ~81,9 $\mu\text{g/L}$, la fracción soluble debería reducirse a, aproximadamente, 49,16 $\mu\text{g/L}$. La cercanía entre el valor experimental y el estimado respalda la hipótesis de que la precipitación de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ representa una proporción significativa de la masa total utilizada en esta prueba.

Si bien no es posible confirmar directamente la formación y cantidad exacta de esta fase insoluble, la coherencia entre el cálculo y los resultados experimentales permite considerar este proceso como una explicación razonable de la disminución observada.

5.2.4. Cinética de Molibdeno (VI)

Para Mo(VI), el ajuste de difusión intrapartícula presenta la mejor concordancia ($K_{wm} = 0,019 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$; $C = 0,1223 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $R^2 = 0,9445$), con un intercepto moderado ($C/Q_e \approx 0.21$) que indica una resistencia a la transferencia de masa a través de la película externa del adsorbente, aunque concluir esto sería apresurado, pues la modificación no genera cambios texturales y lo que el modelo de pseudo-segundo orden describe los datos con menor fidelidad ($Q_e = 0,5917 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; $k_2 = 0,0270 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; $R^2 = 0,8753$) y predice una cinética lenta en comparación a las otras cinéticas ($t_{1/2} \approx 62,6 \text{ min}$; $t_{90} \approx 9,4 \text{ h}$),

Un aspecto relevante que considerar es la digestión ácida del adsorbente DACP-Fe, en la cual se determinó una concentración retenida de hierro de 0,8% y 1,1% p/p para los materiales tratados con 1% y 5% de Fe, respectivamente. Esto indica que, aunque el adsorbente con mayor carga metálica retuvo más hierro absoluto, el DACP-Fe1% presenta una retención relativa significativamente superior (~80%), lo que sugiere una mayor estabilidad del hierro anclado en la matriz carbonosa frente al ataque ácido y una interacción más efectiva del metal con los sitios activos superficiales.

El pH_{ZCP} del adsorbente original disminuye de 7,33 a, aproximadamente, 5 tras la impregnación con hierro. Esto es atribuido a la introducción de sitios ácidos asociados a enlaces C–O–Fe y Fe–O, por sobre a la formación de complejos carboxilato –COOFe. Este comportamiento es coherente con el hecho de que el DACP fue tratado previamente para reducir los grupos carboxílicos, por lo que el Fe tiende a coordinarse principalmente con oxígenos de lactonas o anhídridos hidrolizados, generando estructuras de círculo interno y, en menor medida, fases cristalinas superficiales de hierro.

Durante las pruebas de remoción del anión molibdato (MoO_4^{2-}), el material modificado muestra una ligera mejora respecto al adsorbente sin tratar. Este incremento puede deberse a la formación limitada pero efectiva de complejos –COOFe, los cuales actúan como sitios activos de adsorción aniónica por mecanismos de esfera interna (Matern et al., 2020; Botella et al., 2019). Sin embargo, la mayor proporción de estructuras C–O–Fe, menos favorables para la retención de oxianiones, podría generar zonas electrostáticamente heterogéneas que incluso repelen parcialmente el molibdato, compensando parcialmente el efecto positivo de los complejos –COOFe. Así, la ligera mejoría observada se explica como resultado del equilibrio entre ambas especies superficiales.

Estos hallazgos concuerdan con lo reportado por Bogeat-Barroso (2025), quien reporta un descenso del pH_{ZCP} y la formación de estructuras oxigenadas de hierro tras la impregnación húmeda de carbones

activados con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, evidenciado mediante FTIR y análisis elemental. Si bien el presente estudio carece de evidencia espectroscópica suficiente para confirmar de forma definitiva la naturaleza de las especies formadas, los resultados respaldan razonablemente la hipótesis de que el tratamiento con hierro induce una superficie más ácida y heterogénea, en la que la presencia puntual de complejos $-\text{COOFe}$ explica la mejora marginal en la adsorción de molibdato frente al DACP sin modificar.

5.3. Isotermas

Tabla 5: Parámetros de modelación de isotermas de adsorción de Cobre, Cobalto y Cromo.

Modelo de isoterma de adsorción	Parámetros	Iones metálicos		
		Cu(II)	Co(II)	Cr(III)
Langmuir	Q_m	0,015	454,6	33,54
	K_L	0,126	6,666	3,03
	R^2	0,88	0,47	0,845
Freundlich	K_L	0,00186	$2,12 \cdot 10^{-7}$	$7,46 \cdot 10^{-4}$
	$1/n_F$	0,7145	9,15	1,64
	R^2	0,895	0,991	0,954
Temkin	AT	1,76	0,897	2,38
	bT	0,0026	0,011	0,00127
	R^2	0,846	0,577	0,6865
Sips	Q_s	604400	1	90,64
	K_s	3,08	$2,002 \cdot 10^{-7}$	8,22
	N	0,71	9,2	1,64
	R^2	0,89	0,991	0,954

Dado que los tratamientos no alteraron significativamente el área ni la fracción microporosa, las variaciones observadas en los parámetros de ajuste de las isotermas deben atribuirse principalmente a la funcionalización superficial y a la carga efectiva de la superficie (pH_{ZPC}), más que a cambios texturales. En particular, la mayor densidad de grupos carboxílicos y carboxilatos en las muestras oxidadas incrementa la afinidad por cationes a pH de trabajo ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$). Adicionalmente, la posible hidrólisis de lactonas y anhídridos durante el contacto acuoso puede incrementar dinámicamente la población de sitios Brønsted; lo que, combinado con la ausencia de datos en la zona de baja cobertura ($>50\%$ de remoción desde el primer punto), favorece ajustes numéricos con parámetros poco físicos (p. ej., Q_m y n sobredimensionados) en modelos no lineales. En consecuencia, la discusión de isotermas se centra tanto en el ajuste estadístico como en la plausibilidad fisicoquímica de los parámetros.

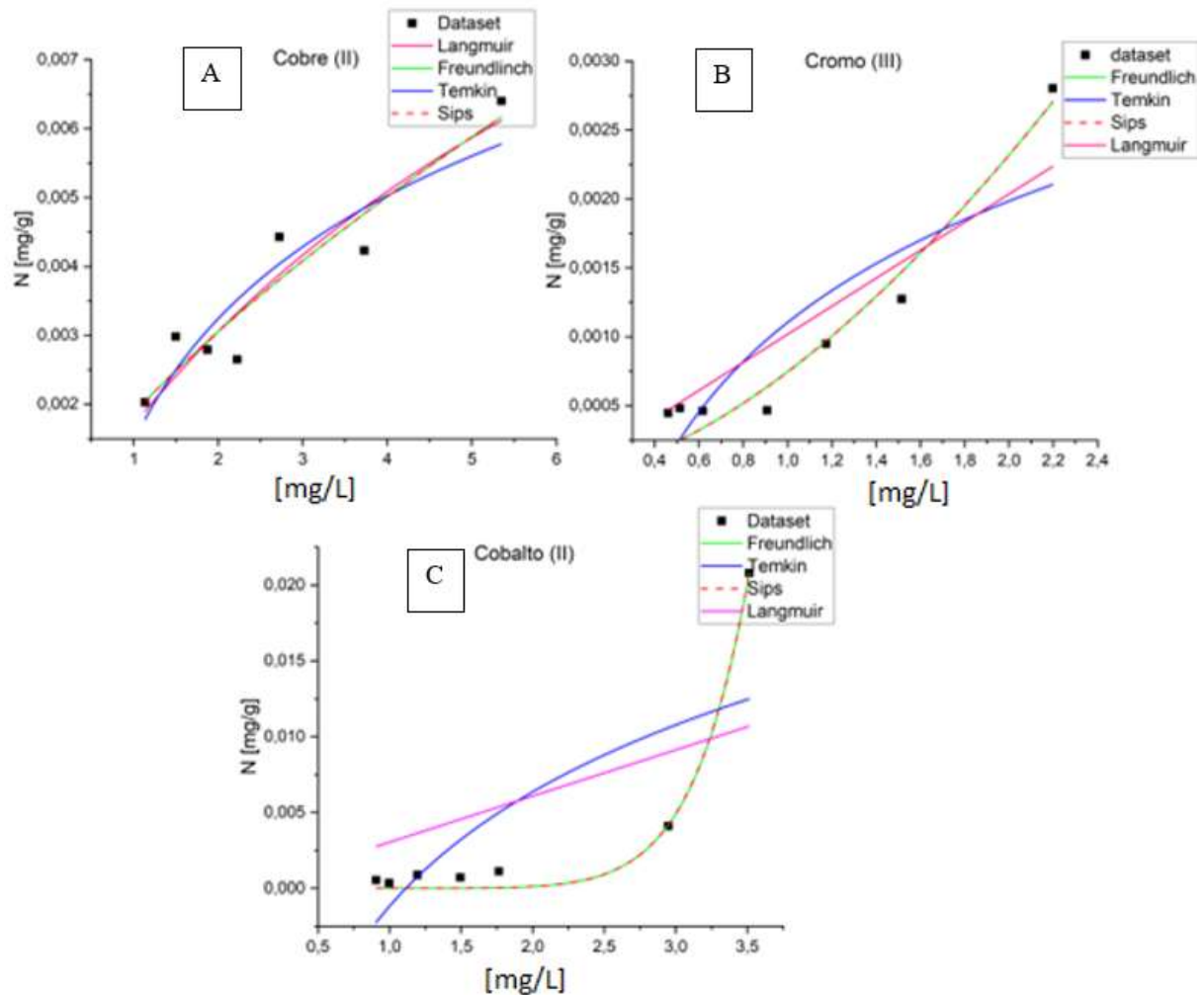


Figura 7: modelacion de isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Sips para Cobre [A], Cromo [B] y Cobalto [C] a 25°C y pH 6.

5.3.1. Isotherma de Cobre (II)

Para el caso del cobre como se aprecia en la tabla 5, la opción aparente es Freundlich, debido a su aparente “buen ajuste” con un alto R^2 , pero cabe señalar también que el resto de isothermas se descartan debido a que: Sips arroja un valor de Q_s demasiado alto, físicamente imposible, para el caso de Langmuir, se aprecia que la constante de Langmuir tiene un valor de 0,126 lo que refleja una escasa o nula afinidad entre el adsorbente y el adsorbato lo cual no fue así.

5.3.2. Isotherma de Cobalto (II)

Aunque algunos modelos presentan ajustes estadísticos aceptables (R^2 elevados), los parámetros obtenidos para Co(II) resultan fisicoquímicamente inconsistentes. En el modelo de Langmuir, la capacidad máxima (Q_m) es desproporcionadamente alta y el coeficiente de correlación bajo, lo que

indica que no se alcanza una meseta de saturación real y que los parámetros carecen de significado físico. En Freundlich y Sips, los exponentes ($1/n$ y n , respectivamente) presentan valores fuera del rango típico de adsorción favorable ($0 < 1/n < 1$), lo que sugiere sobreajuste o comportamiento no representativo del sistema. En el modelo de Temkin, los parámetros muestran baja sensibilidad y correlación débil, evidenciando que la relación lineal asumida no se cumple con los datos experimentales. En conjunto, estas anomalías reflejan que los parámetros ajustados no describen adecuadamente el fenómeno de adsorción de Co(II), por lo que no pueden considerarse concluyentes ni con validez fisicoquímica.

5.3.3. Isoterma de Cromo (III)

Para el caso del Cr(III), los modelos que presentan un comportamiento más coherente son Langmuir y Sips, con parámetros físicamente razonables y una tendencia experimental que describe una adsorción de tipo monomolecular. Sin embargo, las isothermas obtenidas se encuentran prácticamente en la zona de saturación, lo que limita la posibilidad de discriminar entre ambos modelos con significancia estadística.

El modelo de Langmuir para Cr(III) arroja una capacidad máxima $Q_m = 33,54 \text{ mg g}^{-1}$ y una constante de equilibrio $K_L = 3,03 \text{ L mg}^{-1}$, lo que indica una buena interacción del ion con la superficie carbonosa oxidada. El ajuste Sips, en cambio, produce parámetros $Q_s = 90,64 \text{ mg g}^{-1}$ y $n = 1,64$, junto con un mejor coeficiente de determinación ($R^2 = 0,954$ frente a $0,845$ en Langmuir), aunque sin modificar sustancialmente la tendencia general de la isoterma. En conjunto, ambos modelos describen adecuadamente la adsorción, siendo Langmuir el más consistente con la interpretación convencional reportada en la literatura. En conclusión, para el Cr(III) el modelo Langmuir resulta más apropiado, describiendo un proceso de adsorción homogéneo con alta afinidad y tendencia a la formación de una monocapa superficial, aunque se recomienda complementar con experimentos en rangos de concentración más amplios y control de pH para separar el efecto de la precipitación.

5.3.4. Isoterma de Molibdeno (VI)

Los datos de Mo no exhiben una tendencia típica de adsorción en equilibrio. Aunque Freundlich puede dar un ajuste numérico “aceptable”, los parámetros de Langmuir, Sips y Temkin resultan poco plausibles o inestables, y la dispersión de Q_e vs C_e limita cualquier interpretación fisicoquímica. Por ello, no se recomienda reportar capacidades máximas ni constantes de afinidad “definitivas” para Mo a partir de estas isothermas, y conviene revisar condiciones experimentales (alcance de equilibrio, preacondicionamiento del adsorbente y rango de C_e).

5.4. Test de adsorción

5.4.1. Test de remoción de Cobre (II) y Cobalto (II)

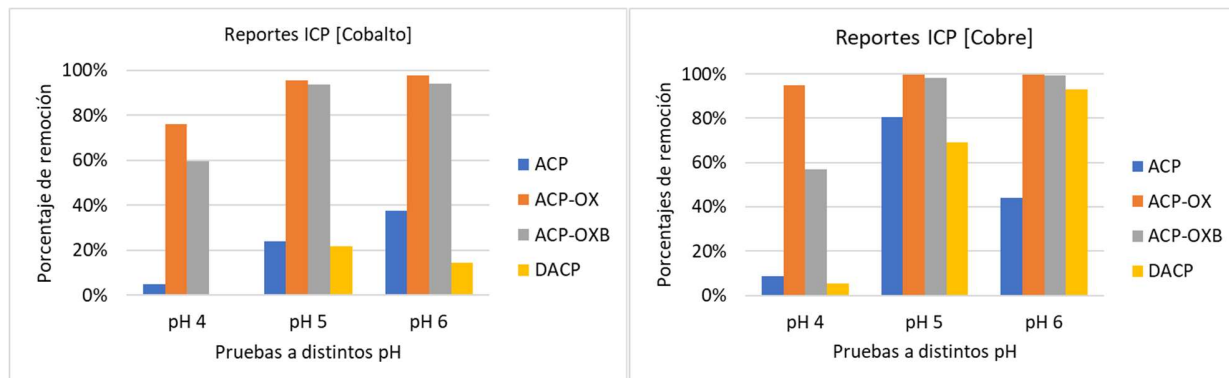


Figura 8: Reportes ICP de remoción de Cobalto [izquierda] y Cobre [derecha](Elaboración propia).

Para las condiciones evaluadas, las modificaciones con ácido nítrico mostraron mejoría en la adsorción de Co^{+2} y Cu^{+2} . Las modificaciones con ácido nítrico potenciaron significativamente la adsorción de cationes en comparación con el carbón base (ACP). A pH 4, ACP-OX alcanza una capacidad de equilibrio (Q_e) de $0,7837 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para Co^{+2} , superando ampliamente al ACP ($0,1040 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), lo que representa un incremento relativo superior al 650%. Esta ventaja se mantuvo en pH 5 y pH 6, con remociones cercanas al 97%. El mejor desempeño de ACP-OX frente al carbón base se corresponde con la mayor densidad de grupos oxigenados detectada mediante FTIR y con la presencia de carboxilos revelada en Análisis de FTIR.

La comparación entre Co^{+2} y Cu^{+2} evidencia que la remoción de cobalto fue ligeramente inferior y más lenta que la de cobre, en concordancia con la secuencia de Irving–Williams. Esta tendencia se atribuye a que, para cationes de igual valencia, los de menor radio iónico (como Cu^{+2}) presentan mayor facilidad para acceder a microporos y coordinarse con grupos funcionales superficiales (Zhou et al., 2023).

En el caso de Cu^{+2} , ACP-OX alcanza a pH 4 una Q_e de $0,9308 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ frente a $0,1127 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ del ACP, lo que representa un incremento relativo superior al 700%. A pH 5 y pH 6, las eficiencias de remoción se mantuvieron cercanas al 99%. La notable mejora en todos los pH probados indica que, aunque la magnitud de la adsorción depende de la diferencia entre pH de la solución y pH_{ZPC} del adsorbente, la limitación principal no estuvo en la textura (BET mostró porosidad estable), sino en la densidad de grupos superficiales activos (Área BET).

ACP-OXB también mostró un rendimiento superior al del carbón sin modificar, aunque menor al de ACP-OX. A pH 4, su Q_e alcanza $0,5009 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para Co y $0,5570 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para Cu^{+2} . Este resultado sugiere que, aunque ambos tratamientos ácidos favorecen la incorporación de grupos oxigenados, la naturaleza de las funciones generadas y su accesibilidad condicionan la magnitud del beneficio.

Para las condiciones evaluadas, las modificaciones con ácido nítrico mostraron claras mejoras en la adsorción de Co^{+2} y Cu^{+2} frente al carbón base (ACP). En términos normativos, los sistemas oxidados (ACP-OX y ACP-OXB) cumplen holgadamente la NCh 1333/78: para Cu^{+2} dejaron $C_e \lesssim 0,002 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH 5–6, muy por debajo del límite para riego ($0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y también del valor guía usualmente adoptado para agua potable ($1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); para Co^{+2} , a pH 5–6 se obtuvieron $C_e = 0,001\text{--}0,006 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, inferiores al límite de riego ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). En contraste, el ACP y el DACP a pH 4 no alcanzan el cumplimiento para Co^{+2} ($C_e \sim 0,074\text{--}0,089 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y el DACP tampoco para Cu^{+2} ($C_e \sim 0,093\text{--}0,095 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Estas evidencias, junto con FTIR/TGA-MS y pH_{ZPC} , confirman que la ganancia adsorptiva proviene de la mayor densidad de grupos oxigenados ácidos introducidos por la oxidación.

5.4.2. Test de remoción de Cromo (III)

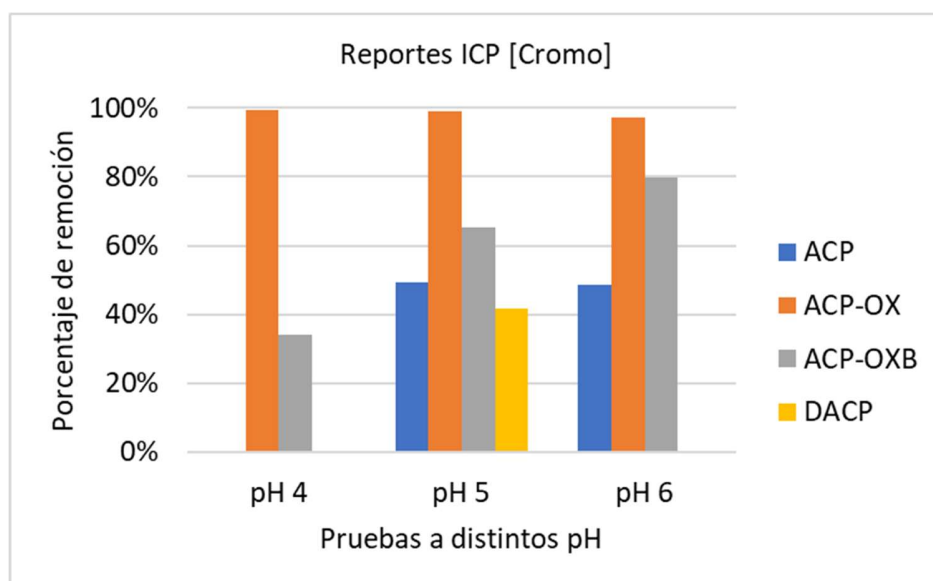


Figura 9: Reportes ICP de remoción de Cromo (Elaboración propia).

ACP-OX muestra el mejor desempeño frente a Cr(III). A pH 4, ambas réplicas entregaron concentraciones en equilibrio de $C_e \approx 0,3\text{--}0,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, con remociones del 99–100 %, mientras que ACP y DACP no presentaron retención significativa y ACP-OXB alcanza valores intermedios (30–40 %). A pH 5–6, ACP-OX mantuvo remociones superiores al 97 %, seguidas de ACP-OXB ($\approx 65\text{--}80$ %).

%), evidenciando que el incremento del pH favorece la adsorción y coprecipitación de Cr(III) como $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$.

En el caso de ACP, los valores negativos de Q_e obtenidos a pH 4 no se interpretan como desorción, sino como sesgos analíticos asociados a variaciones del valor inicial de C_0 ($\approx 5.7\text{--}7.6 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$) y a la posible pérdida de Cr(III) por adsorción inespecífica o precipitación parcial si las muestras no se acidifican inmediatamente tras la filtración. La dilución por ajuste de pH ($\sim 15 \text{ mL}$ en 500 mL , $\approx 3\%$) no explica las diferencias observadas (20–30%), por lo que se atribuyen principalmente a la conservación y manipulación de las alícuotas.

Dado que el sistema contiene Cr(III) desde el inicio, las elevadas remociones de ACP-OX se explican por complejación superficial con grupos oxigenados ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, lactonas) y por coprecipitación heterogénea de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ sobre la matriz carbonosa. Este mecanismo concuerda con el comportamiento cinético de pseudo-segundo orden ($R^2 \approx 0.996$) y con la alta densidad de sitios ácidos identificados por FTIR y TGA-MS.

Las concentraciones residuales alcanzadas con ACP-OX ($C_e \leq 0.6 \mu\text{g L}^{-1}$) representan una reducción superior al 99 % respecto a los niveles iniciales ($C_0 = 0.076 \text{ mg L}^{-1}$) y se sitúan más de dos órdenes de magnitud por debajo del límite establecido por la Norma Chilena NCh 1333 (0.05 mg L^{-1} para cromo total). Esto sugiere una alta afinidad adsorptiva del material y un potencial significativo para alcanzar niveles de trazas de Cr(III), incluso sin evidenciar un punto de saturación dentro de las condiciones experimentales evaluadas.

5.4.3. Test de adsorción Molibdeno (VI)

El comportamiento del molibdato difiere significativamente del observado para los cationes. A pH 4, el mejor desempeño corresponde al adsorbente calcinado (DACP), con una capacidad de adsorción (Q_e) de $0,8991 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, equivalente a una mejora del 48,3 % respecto al carbón activado base (ACP). A pH 5 y 6 también se registraron los valores más altos en los materiales derivados del DACP ($0,6836$ y $0,5394 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente), aunque con eficacias decrecientes al aumentar el pH.

Este comportamiento es coherente con la naturaleza de la superficie del DACP. Durante la calcinación, la descomposición de los grupos oxigenados genera una superficie con carácter más básico, con un pH_{ZPC} de 7,28. En las condiciones de ensayo ($\text{pH} \approx 4\text{--}6$), la superficie se encontraba cargada positivamente, lo que favorece la atracción electrostática de especies aniónicas de molibdeno, principalmente HMoO_4^- y MoO_4^{2-} . La disminución progresiva de Q_e con el incremento del pH se

interpreta como consecuencia del aumento de la repulsión electrostática al acercarse el pH de la solución al pH_{ZPC} del adsorbente y de la variación en la especiación del molibdato. En medios ácidos predominan las especies monovalentes HMoO_4^- más susceptibles de ser retenidas por superficies cargadas positivamente, mientras que en medios menos ácidos domina MoO_4^{2-} , cuya doble carga negativa genera una mayor repulsión.

La impregnación con Fe(III) en el material calcinado refuerza esta tendencia, mejorando la capacidad de retención de Mo(VI). Los nuevos ensayos (tabla 11) muestran que DACP-Fe5 % alcanza los mejores resultados, con concentraciones finales $C_e = 0,0418\text{--}0,0393 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $Q_e = 0,6423\text{--}0,6678 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, equivalentes a una remoción promedio de aproximadamente 62 %. Por su parte, DACP-Fe1 % presenta valores ligeramente menores ($C_e = 0,0467\text{--}0,0572 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_e = 0,4835\text{--}0,6003 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, Remoción $\approx 51 \%$).

Como ya se señala en la Cinética de Molibdeno (VI) la incorporación de hierro no supuso una variación significativa de área BET para ninguno de los 2 adsorbentes tratados con hierro (DACP-Fe 1% y 5 %) la diferencia de desempeño se asocia principalmente a la mayor densidad de sitios Fe(III) capaces de establecer interacciones de esfera interna con oxoaniones de Mo(VI).

Estos resultados concuerdan con estudios previos que evidencian la capacidad de especies Fe(III) superficialmente coordinadas para formar complejos de esfera interna con oxoaniones metálicos (Fisher et al., 2023; Jaber et al., 2024). En este contexto, los complejos superficiales de tipo --COOFe se identifican como los principales sitios activos para la retención de Mo(VI), mientras que las estructuras C--O--Fe , aunque contribuyen a la acidez superficial, presentan una afinidad menor hacia los oxoaniones.

Desde el punto de vista normativo, las concentraciones finales obtenidas con ambos adsorbentes modificados ($C_e \leq 0,057 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) se encuentran por sobre del límite máximo permitido por la Norma Chilena NCh 1333/78 para aguas de riego ($0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mo). Por tanto, tanto DACP-Fe1 % como DACP-Fe5 % son inefectivos para la remoción de molibdato para las cantidades de adsorbente utilizadas, siendo este último ligeramente más eficiente bajo las condiciones evaluadas. Será necesario incrementar la dosis para cumplir adecuadamente con la norma.

6. Conclusiones y sugerencias

La modificación superficial del carbón activado permitió modular su afinidad hacia distintas especies metálicas sin alterar significativamente su textura. La oxidación con HNO_3 (ACP-OX) incrementó la cantidad de grupos oxigenados ácidos ($-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$) y, con ello, la acidez efectiva de la superficie, favoreciendo la captura de cationes divalentes como Cu^{+2} , Co^{+2} y Cr^{+3} a pH cercano a 6. En contraste, la calcinación (DACP) redujo estos grupos y elevó el pH_{ZPC} , generando superficies más básicas con mayor afinidad por oxoaniones, particularmente MoO_4^{-2} . Estas tendencias se corroboraron mediante FTIR/TGA-MS, titulación potenciométrica y determinación de pH_{ZPC} . Las áreas específicas ($948\text{--}1094\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) y la fracción microporosa ($\approx 0,75$) se mantuvieron prácticamente inalteradas, confirmando que las diferencias observadas se deben a la química superficial más que a cambios texturales. En cuanto al desempeño, Cu(II) mostró una cinética de pseudo-segundo orden con equilibrio muy rápido ($t_{1/2} \approx 0,26\text{ min}$) y mayores remociones con ACP-OX; Co(II) presentó un ajuste intermedio entre modelos de primer y segundo orden, también con mejor desempeño en ACP-OX; Cr(III) evidenció quimisorción y una contribución de coprecipitación de Cr(OH)_3 en ACP-OX; mientras que Mo(VI) fue removido más eficientemente por DACP y DACP-Fe(5 %), coherente con interacciones electrostáticas y complejación con Fe(III) . Los valores finales de Mo(VI) no cumplieron con la norma NCh 1333 ($C_e \leq 0,057\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); por tanto, es necesario incrementar la cantidad de adsorbente para cumplir con la normativa chilena. En conjunto, el uso combinado de ACP-OX para cationes y DACP/DACP-Fe para oxoaniones permitió obtener concentraciones compatibles con los criterios de reúso de agua en riego, demostrando la factibilidad técnica preliminar del enfoque. En síntesis, la ingeniería superficial del carbón activado se presenta como una herramienta eficaz para controlar la selectividad adsorptiva y orientar el material hacia cationes u oxoaniones, ofreciendo potencial para aplicaciones en reúso de aguas mineras y manejo sostenible de recursos hídricos.

Propuestas

Para fortalecer la base experimental y ampliar la aplicabilidad del sistema, se propone optimizar el diseño cinético mediante un muestreo más denso en la etapa inicial (intervalos de 5–30 segundos durante los primeros minutos) y el uso de reactores bien mezclados o de flujo continuo, con el fin de distinguir resistencias de película y difusión intrapartícula. En cuanto a los estudios de equilibrio, se recomienda ampliar el rango de concentración, especialmente en la zona de bajas coberturas, y ajustar las isothermas mediante modelos no lineales que ofrezcan parámetros físicamente consistentes. Asimismo, resulta necesario evaluar el desempeño en sistemas más representativos, como columnas

y matrices reales de relaves, considerando la competencia iónica, la materia orgánica disuelta y los ciclos de regeneración, para estimar la estabilidad y los costos del adsorbente. Se sugiere además controlar la especiación del cromo, diferenciando entre Cr(VI) y Cr(III), para distinguir los procesos de adsorción y precipitación, y corroborar la posible coprecipitación mediante análisis post-adsorción. Finalmente, se plantea optimizar la carga de hierro en DACP, explorando el intervalo de 0,5–7 % p/p, a fin de comprender su efecto sobre la acidez superficial, el pH_{ZPC} y la eficiencia en la remoción de Mo(VI), manteniendo la microporosidad del material.

7. Bibliografía

- ATSDR. (2019). Resumen de salud pública: Cromo (Chromium). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs7.html
- Błażewicz, S. (1999). The influence of heat treatment on activated carbon structure and porosity. Polish Journal of Chemical Technology.
- Bogeat-Barroso, D. E. (2025). Evolution of the surface chemistry of activated carbons during wet impregnation with transition metals. *Compounds*, 5(3), 36.
- Botella, R., García-García, A., & López-Pérez, D. (2019). Molybdate adsorption mechanisms on lepidocrocite surfaces: An IR study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 577, 573–582. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.06.027>
- Bunton, C. A., Farber, S. J., & Sepúlveda, L. (1966). Acid-catalyzed hydrolysis of carboxylic anhydrides. *J. Org. Chem.*, 31(4), 1204–1208. <https://doi.org/10.1021/jo01341a034>
- CIREN. (2023). Informe de Producción Minera en Chile. Biblioteca Digital CIREN. <https://bibliotecadigital.ciren.cl/items/8ba0afb6-f0f4-418c-90ea-b76d32985674>
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Órfão, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9), 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)
- Gómez-Bombarelli, R., Gomezdiaz, H., Leis, J. R., Maseras, F., & Sordo, J. A. (2013). Mechanisms of lactone hydrolysis in aqueous solution. *J. Org. Chem.*, 78(15), 6867–6879. <https://doi.org/10.1021/jo401144r>
- INSST. (s. f.). Metales: propiedades químicas y toxicidad. Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo. <https://www.insst.es/documents/94886/162520/Cap%C3%ADtulo+63.+Metales+propiedades+qu%C3%ADmicas+y+toxicidad>
- Kalijadis, A. M., Janković, B., Jovanović, D., Laušević, M. D., & Laušević, Z. V. (2011). Characterisation of surface oxygen groups on carbon materials by the Boehm method and temperature-programmed desorption. *J. Serb. Chem. Soc.*, 76(5), 757–768. <https://doi.org/10.2298/JSC100720055K>
- Liu, X., Zhou, J., Guo, S., & Zhang, Y. (2024). Oxygen-containing functional groups of activated carbon act as oxygen transfer channels for persulfate activation. *Fuel*, 370, 127641. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.127641>

- Matern, K., Sherman, D. M., & Brantley, S. L. (2020). Inner-sphere complexation of molybdate on manganese and iron oxide surfaces. *Applied Geochemistry*, 120, 104683. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104683>
- Moreno-Castilla, C. (2000). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 38(14), 1995–2001. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00048-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00048-1)
- Mortazavian, S., Rezaei, F., & Park, A. H. A. (2018). Iron-modified activated carbon for oxyanion removal: Effect of Fe dispersion and surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 347, 612–623. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.093>
- Namasivayam, C., & Sureshkumar, M. V. (2006). Removal of molybdate and chromate from water by iron(III) hydroxide-loaded carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.021>
- Noh, J. S., & Schwarz, J. A. (1990). Effect of HNO_3 treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon*, 28(5), 675–682. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90004-L](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90004-L)
- Pustahija, P., Radmilović, V., Mentus, S., & Veljković, V. (2024). Surface characterization of oxidized carbon materials by ATR-FTIR spectroscopy. *C—Journal of Carbon Research*, 10(4), 104. <https://doi.org/10.3390/c10040104>
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Álvarez, P. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Dias, J. M. (2011). Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1-3), 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.033>
- Romadiansyah, M., Nugraha, R., & Haryanto, D. (2025). Activated carbon from graphite waste: Surface functional groups and adsorption properties. *Materials Today: Proceedings*, 97, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.11.345>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications* (2nd ed.). Academic Press.
- SERNAGEOMIN. (2025). Catastro de Depósitos de Relaves en Chile (Versión pública). Servicio Nacional de Geología y Minería. <https://www.sernageomin.cl/datos-publicos-deposito-de-relaves/>
- Zhou, J., Wang, Z., Zhang, Y., Yang, J., Liu, X., Yang, S., Lin, T., Tian, Z., Xu, K., Wang, Y., Zhang, F., Jiang, Y., & Yang, X. (2023). Tuning the reactivity of carbon surfaces with oxygen

functional groups. *Nature Communications*, 14, 2732. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38305-8>

- Zhou, X., Liu, X., He, L., & Yang, X. (2023). Oxygenated groups on carbon materials as Brønsted acid sites in catalysis. *Nature Communications*, 14, 2571. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37962-3>
- Cid, R., & Pecchi, G. (1985). *Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts*. *Applied Catalysis*, 14, 15-21.

8. Anexos

8.1. Glosario

- Adsorción

Proceso fisicoquímico mediante el cual átomos, iones o moléculas presentes en una fase fluida (gas o disolución) se acumulan en la superficie de un sólido (o, en menor medida, de un líquido), debido a fuerzas de atracción superficiales. La sustancia que se acumula se denomina adsorbato y el material sobre el cual se acumula se denomina adsorbente.

- Fisisorción

Tipo de adsorción en la cual las moléculas del adsorbato se fijan sobre la superficie del adsorbente por fuerzas débiles de Van der Waals o dipolo-dipolo, sin formación de enlaces químicos. Se caracteriza por ser reversible, de baja energía de adsorción (< 40 kJ/mol, típicamente), y ocurre generalmente a bajas temperaturas.

- Intercambio iónico

Mecanismo de adsorción o reacción superficial en el que iones de una disolución son reemplazados por iones de carga equivalente presentes en la superficie de un sólido (por ejemplo, arcillas, resinas de intercambio iónico o zeolitas). Se rige por la electroneutralidad y es reversible, lo que permite la regeneración del material intercambiador.

- Interacción electrostática

Interacción física entre partículas cargadas eléctricamente, que puede ser atractiva (cargas opuestas) o repulsiva (cargas del mismo signo). Su intensidad depende de la magnitud de las cargas y de la distancia entre ellas, y está descrita fundamentalmente por la ley de Coulomb.

- Quimisorción

Tipo de adsorción en la que el adsorbato se une al adsorbente mediante la formación de enlaces químicos (covalentes o iónicos). Se caracteriza por ser más específica, menos reversible y con una energía de adsorción mayor (> 80 – 100 kJ/mol, típicamente). A menudo involucra un único monolito de adsorbato.

- Precipitación

Proceso por el cual solutos presentes en una disolución alcanzan una concentración superior a su límite de solubilidad, originando la formación de una fase sólida (precipitado). Puede ocurrir por

sobresaturación, cambios en pH, temperatura o por la adición de reactivos que favorecen la insolubilidad del compuesto.

- Modelos de isotermas de adsorción

Los modelos de isotermas de adsorción describen la relación entre la cantidad de adsorbato retenida en la superficie de un adsorbente y su concentración en la fase líquida a temperatura constante. Existen más de 14 modelos registrados, cada uno enfocado en distintos parámetros y supuestos sobre la interacción adsorbato–adsorbente, como la homogeneidad de la superficie o la formación de monocapas y multicapas. La IUPAC propuso una clasificación estándar de seis tipos de isotermas (I–VI), que permite identificar el tipo de mecanismo predominante (físico o químico). Entre los modelos más utilizados se encuentran los de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin–Radushkevich, aplicados comúnmente para evaluar la capacidad de adsorción de contaminantes, especialmente metales pesados.

- Modelos cinéticos de adsorción

Los modelos cinéticos de adsorción permiten describir la velocidad y el mecanismo del proceso de adsorción a lo largo del tiempo, considerando la naturaleza del adsorbente, la concentración del adsorbato y las condiciones del sistema. Existen múltiples modelos, cada uno centrado en un aspecto particular del proceso, como la reacción superficial, la difusión externa o la difusión intraparticular. En el estudio de la adsorción de metales, los modelos más comunes son:

Pseudo-primer orden (PFO) y pseudo-segundo orden (PSO), que permiten identificar si el proceso está controlado por adsorción física o química. Elovich, que describe sistemas heterogéneos con energías de activación variables. Weber–Morris, que evalúa el control por difusión intraparticular.

Estos modelos ayudan a comprender el mecanismo y la etapa limitante del proceso de adsorción.

- Gráficos de p_e vs pH (Diagramas de Pourbaix o de predominancia)

Los diagramas de p_e –pH, también conocidos como diagramas de Pourbaix, son diagramas termodinámicos que representan las especies químicas predominantes de un elemento en función del potencial redox (p_e o E_h) y del pH del sistema. Permiten identificar bajo qué condiciones una especie estará en forma oxidada, reducida o disuelta, lo que resulta fundamental para predecir la estabilidad química, la corrosión, la precipitación o la movilidad de metales en ambientes acuosos o naturales.

Estos diagramas son herramientas esenciales en geoquímica, electroquímica y tratamiento de aguas, ya que permiten visualizar la distribución y predominancia de las especies químicas en distintos escenarios ambientales.

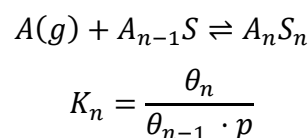
- Punto de carga cero.

El punto de carga cero de un adsorbente corresponde al valor en la escala de pH en el cual la cantidad de cargas positivas y negativas en la capa superficial del adsorbente se equiparan entre ellas, es decir, presenta un estado de neutralidad superficial neta. Por lo tanto, el adsorbente no presentará una tendencia predominante a atraer ninguna especie cargada, ya sea positiva o negativa.

Cuando el pH de la solución es menor que el pH_{pzc} , la superficie del adsorbente tiende a protonarse, lo que incrementa la cantidad de grupos funcionales con carga positiva. En cambio, si el pH de la solución es superior al pH_{pzc} , la superficie se desprotona, predominando los grupos funcionales con carga negativa.

- Área BET

Brunauer, Emmett y Teller desarrollaron un modelo que describe la adsorción en capas múltiples sobre una superficie sólida, extendiendo el modelo de Langmuir más allá de la monocapa. En este enfoque, se plantea que las moléculas de adsorbato se acumulan sucesivamente sobre los sitios activos de la superficie, generando una serie de capas, donde cada paso puede considerarse una reacción de adsorción con su respectiva constante de equilibrio. Esta secuencia puede representarse mediante:



Donde $A(g)$ es la molécula en fase gaseosa, S representa el sitio activo, θ_n es la fracción de cobertura de la capa n , p es la presión, y K_n es la constante de equilibrio para la formación de la capa n .

La ecuación general de la isoterma BET en su forma linealizada es:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

donde:

- p es la presión del gas.
- p_0 es la presión de saturación.
- v es el volumen de adsorbato adsorbido a la presión p .
- v_m es el volumen correspondiente a la monocapa.
- C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

A partir del valor de v_m , es posible calcular el área superficial específica A_{BET} del sólido mediante la relación:

$$A_{BET} = V_m N_A s$$

donde:

- N_A es el número de Avogadro.
- s es el área ocupada por una molécula de adsorbato (por ejemplo, $0,162 \text{ nm}^2$ para nitrógeno).
- V_m es el volumen molar del gas en condiciones normales ($22,414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para gases ideales).

- Riesgos asociados

Dado que la composición química de los relaves depende del tipo de mineral, proceso y condiciones de operación, las concentraciones metálicas pueden variar ampliamente entre depósitos. Por ello, más que centrarse en valores absolutos, resulta pertinente comparar las aguas asociadas (lagunas, drenes o escorrentías) con valores de referencia que indiquen posibles riesgos para la salud humana y ambiental.

A continuación, se presenta una síntesis de los principales metales traza de interés (cromo, cobre, cobalto y molibdeno), señalando sus efectos sobre la salud, los límites de referencia para agua potable (de la OMS y la EPA), y los valores establecidos en la Norma Chilena NCh 1333 para agua de riego. Estos datos sirven como guía comparativa en el análisis de calidad de aguas vinculadas a depósitos de relaves.

Tabla 6: Metales, riesgos y referencias de calidad de agua

Metal (forma típica en agua)	Riesgos / toxicidades relevantes	Referencia sanitaria Agua potable	NCh 1333
Cromo (total; Cr(III/VI))	Cr(III) es micronutriente; Cr(VI) es carcinogénico y más móvil. Control de pH/redox es clave para evitar la oxidación a Cr(VI).	OMS 0,050 mg/L; EPA (MCL) 0,10 mg/L (cromo total).	0,10 mg/L
Cobre (Cu ⁺²)	Esencial; en exceso provoca náuseas agudas y daño hepático; muy tóxico para biota acuática.	OMS 2,0 mg/L; EE. UU. “action level” 1,3 mg/L.	0,20 mg/L.
Cobalto (Co ⁺²)	Esencial (B ₁₂); exceso asociado a cardiomiopatías, alteraciones tiroideas y efectos mutagénicos.	No hay valor OMS global; referencias jurisdiccionales típicas: 0,005–0,006 mg/L (5–6 µg/L).	0,050 mg/L.
Molibdeno (MoO ₄ ⁻²)	Esencial; exceso: hiperuricemia y interferencia con cobre (molybdenosis), trastornos GI.	OMS (valor sanitario orientativo) 0,070 mg/L.	0,010 mg/L.

- Diagramas de predominancia o Pourbaix

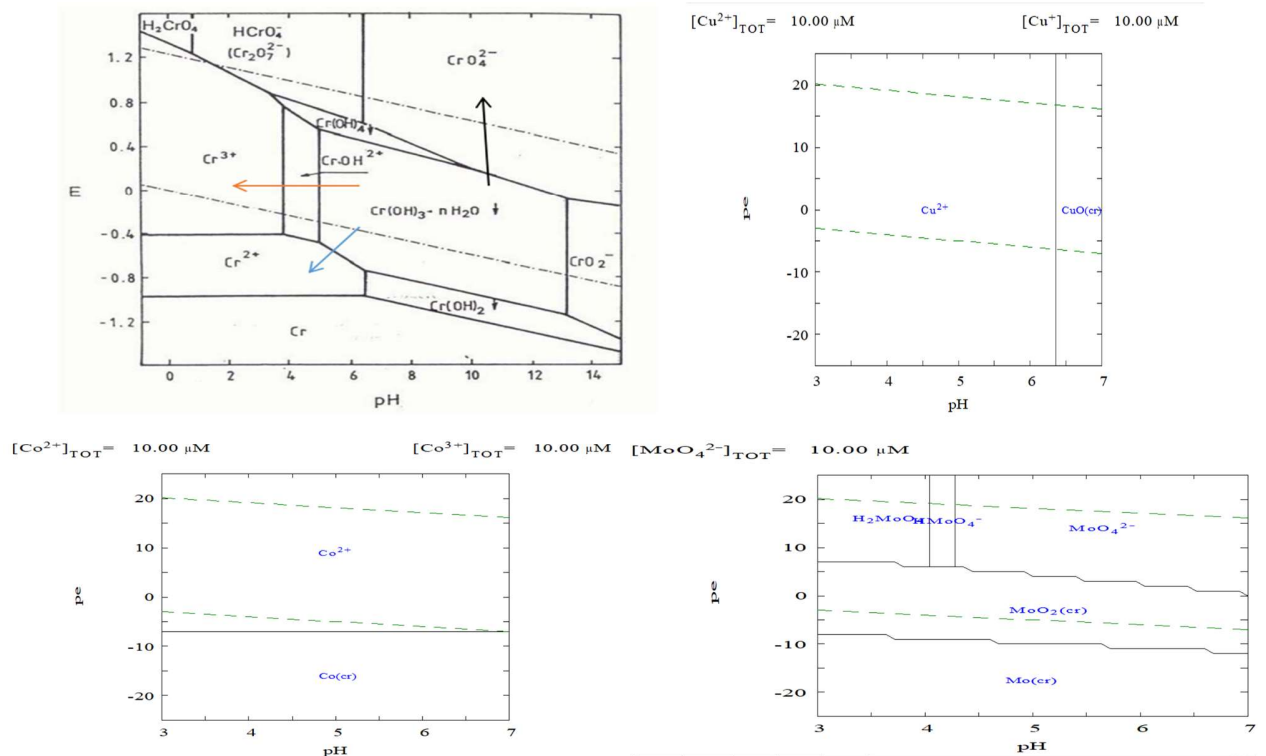


Figura 10: Diagramas de Pourbaix Cromo [superior derecha], cobre [superior izquierda], cobalto [inferior izquierda] y molibdeno [inferior derecha]; en condiciones de 25°C y concentración de 10 ug/L.

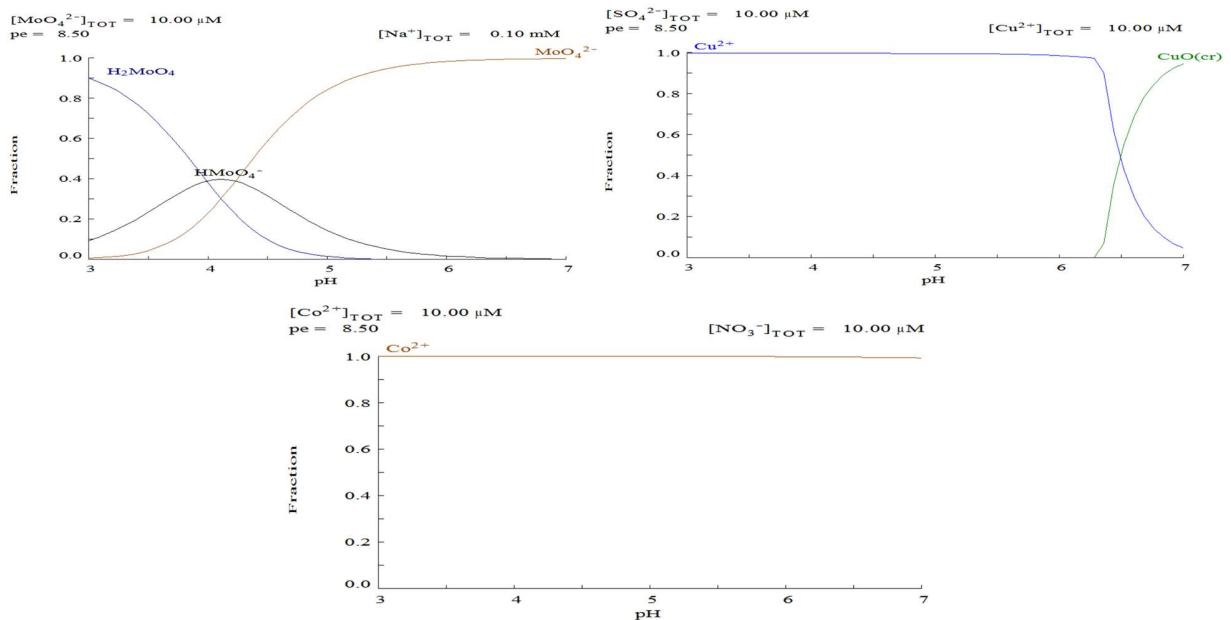


Figura 11: fracción especies según pH de cobre, cobalto y molibdeno a 25°C y concentración de 100 μM.

- Cálculo de precipitación

Se considero la constante de precipitación acorde a 25°C para la formación de hidróxido de Cromo ($\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$) ya que para las condiciones de pH ~6 se observa esta especie en los diagramas de Pourbaix (diríjase a página 49). El valor de la constante es de $6,3 \cdot 10^{-31}$ y se estima la precipitación a través de la formula.

$$K_{sp} = [\text{OH}^-]^3 [\text{Cr}^{+3}]$$

Resultando en la concentración resulta en la siguiente expresión.

$$[\text{Cr}^{+3}] = \frac{(6,3 \cdot 10^{-31})}{(10^{-8})^3} = 6,3 \cdot 10^{-7} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] = 32,76 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$$

Considerando al resta de la concentración inicial con la fracción resultante de la precipitación obtenemos:

$$81,92 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right] - 32,76 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right] = 49,16 \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$$

Sensibilidad del sistema al variar 0,1 el pH

pH	Precipitado $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$	Resultante $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]$
5,9	65,36	16,55
6,1	16,41	65,5

- Método pH drift

Tabla 7: Valores de modelación método pH drift

Especie	ACP	ACP-OX	ACP-OXB	DACP	DACP-Fe1%	DACP-Fe5%
Pendiente	-0,2299	0,747	0,571	0,180	-0,15	-0,254
Intercepto	6,34	0,841	1,33	6,03	1,064	1,245
pH _{ZCP}	5,16	3,33	3,11	7,35	5,32	4,98

Tabla 8: Relación microporosidad y criterio 4V/A.

Muestra	Área (m ² /g)	Volumen microporos (cm ³ /g)	Volumen total poros (cm ³ /g)	% de mesoporos	4V/A (volumen microporo/área) [nm]	4V/A (volumen poros totales/área) [nm]
ACP	1042,81	0,415	0,549	24,41	1,592	2,106
ACP-OX	948,51	0,376	0,49	23,27	1,586	2,066
ACP-OX5	1003,22	0,394	0,534	26,22	1,571	2,129
ACP-OXB	1011,08	0,399	0,523	23,71	1,579	2,069
DACP	984,02	0,383	0,506	24,31	1,557	2,057
DACP-Fe1%	1093,92	0,43	0,575	25,22	1,572	2,103
DACP-Fe5%	1041,22	0,41	0,541	24,21	1,575	2,078

- Gráficos de Isotermas

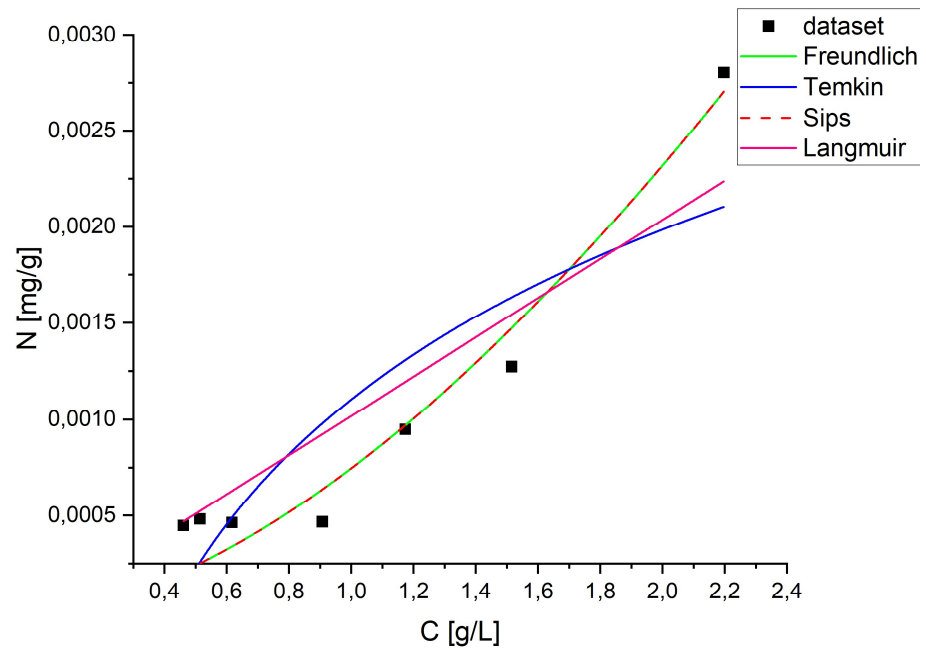


Figura 12: Isotermas ajustadas a cromo(III).

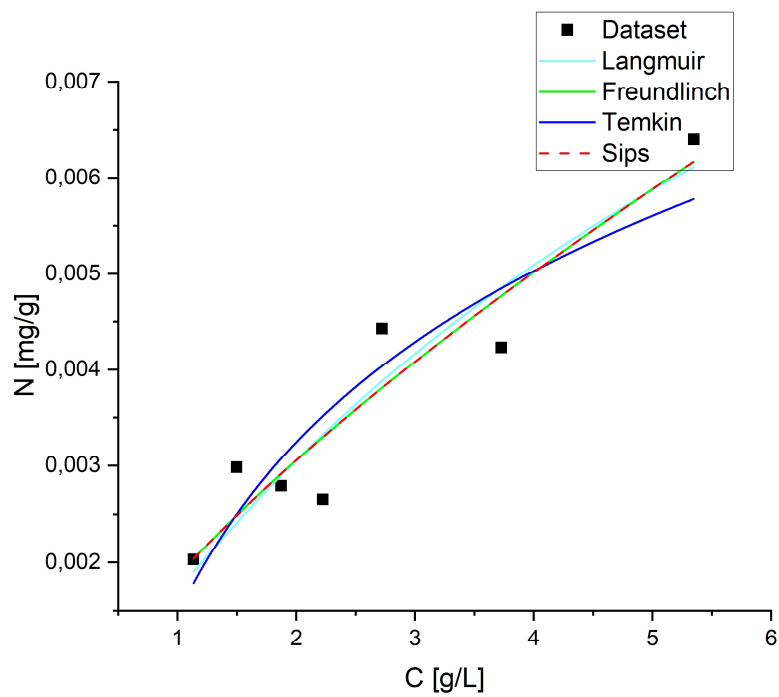


Figura 13: Isotermas ajustadas a cobre(II)

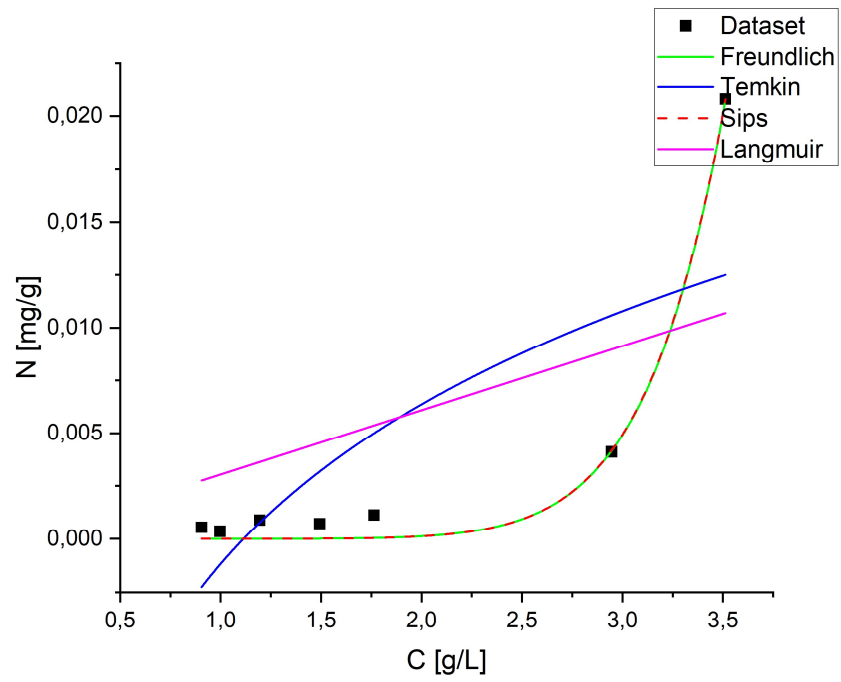


Figura 14: Isothermas ajustadas a cobalto(II)

- Cinéticas

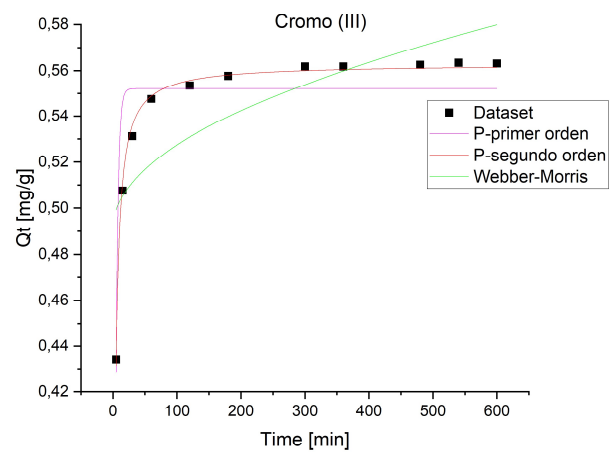
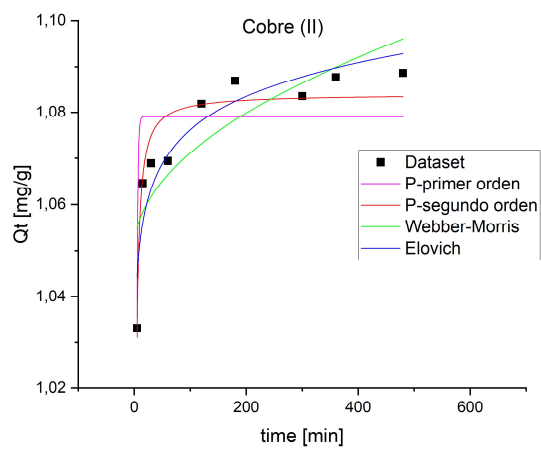
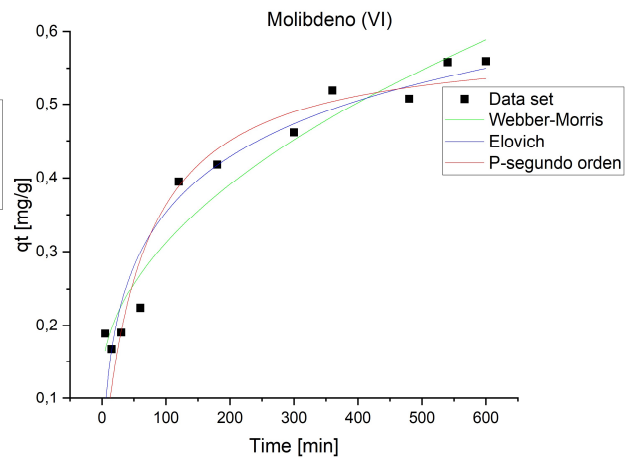
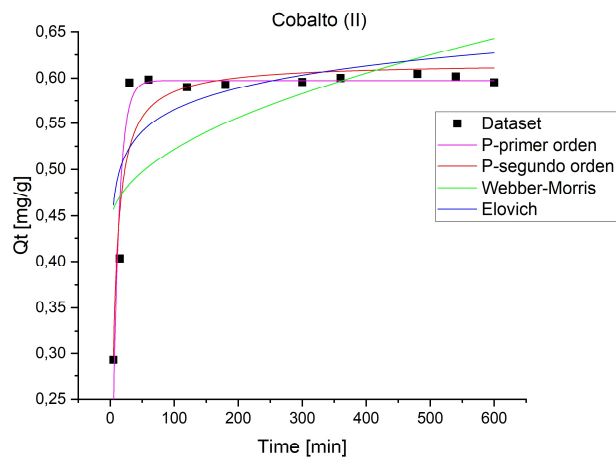


Tabla 9:adsorcion para modelacion de Isotermas de Adsorcion.

Nombre		Molibdeno					
Carbón	DACP-Fe1%						
Muestra	Dosis (mg/L)	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Remoción
Mo20	20	0,0020	0,096	91,84	0,0918	0,2105	4%
Mo20.1	20	0,0021	0,096	83,02	0,0830	0,6203	
Mo30	30	0,0030	0,096	86,12	0,0861	0,3312	10%
Mo30.1	30	0,0030	0,096	90,55	0,0905	0,1834	
Mo40	40	0,0041	0,096	85,26	0,0853	0,2632	11%
Mo40.1	40	0,0039	0,096	82,57	0,0826	0,3457	
Mo50	50	0,0051	0,096	76,99	0,0770	0,3738	20%
Mo50.1	50	0,0051	0,096	83,48	0,0835	0,2464	
Mo60	60	0,0061	0,096	74,77	0,0748	0,3488	22%
Mo60.1	60	0,0060	0,096	63,73	0,0637	0,5387	
Mo75	75	0,0076	0,096	60,36	0,0604	0,4696	37%
Mo75.1	75	0,0075	0,096	64,66	0,0647	0,4185	
Mo90	90	0,0091	0,096	63,89	0,0639	0,3534	33%
Mo90.1	90	0,0090	0,096	57,69	0,0577	0,4262	
Mo100	100	0,0100	0,096	60,87	0,0609	0,3518	37%
Mo100.1	100	0,0101	0,096	62,80	0,0628	0,3292	

Nombre		Cobre					
Carbón	ACP-OX						
Muestra	Dosis (mg/L)	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Remoción
Cu20	20	0,0020	0,116	7,91	0,0079	5,4057	93%
Cu20.1	20	0,0021	0,116	4,90	0,0049	5,2916	
Cu30	30	0,0030	0,116	4,37	0,0044	3,7218	96%
Cu30.1	30	0,0030	0,116	4,10	0,0041	3,7307	
Cu40	40	0,0041	0,116	4,27	0,0043	2,7257	96%
Cu40.1	40	0,0041	0,116	4,59	0,0046	2,7178	
Cu50	50	0,0051	0,116	2,63	0,0026	2,2233	98%
Cu50.1	50	0,0051	0,116	2,67	0,0027	2,2225	
Cu60	60	0,0060	0,116	2,97	0,0030	1,8842	97%
Cu60.1	60	0,0061	0,116	2,61	0,0026	1,8591	
Cu75	75	0,0075	0,116	2,85	0,0028	1,5089	98%
Cu75.1	75	0,0076	0,116	3,12	0,0031	1,4856	
Cu90	90	0,0089	0,116	2,80	0,0028	1,2721	98%
Cu90.1	90	0,0089	0,116	6,08	0,0061	1,2352	
Cu100	100	0,0100	0,116	1,49	0,0015	1,1453	99%
Cu100.1	100	0,0101	0,116	2,57	0,0026	1,1232	

Nombre		Cobalto					
Carbón	ACP-OX						
Muestra	Dosis (mg/L)	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Remoción
Cu20	20	0,0020	0,091	30,18	0,0302	3,0433	67%
Cu20.1	20	0,0020	0,091	11,41	0,0114	3,9820	
Cu30	30	0,0029	0,091	6,99	0,0070	2,8987	92%
Cu30.1	30	0,0030	0,091	1,24	0,0012	2,9936	
Cu40	40	0,0040	0,091	13,39	0,0134	1,9416	85%
Cu40.1	40	0,0040	0,091	5,65	0,0057	2,1349	
Cu50	50	0,0051	0,091	1,22	0,0012	1,7614	99%
Cu50.1	50	0,0051	0,091	1,04	0,0010	1,7650	
Cu60	60	0,0061	0,091	0,38	0,0004	1,4864	100%
Cu60.1	60	0,0060	0,091	1,05	0,0011	1,5000	
Cu75	75	0,0076	0,091	0,98	0,0010	1,1852	99%
Cu75.1	75	0,0075	0,091	0,79	0,0008	1,2035	
Cu90	90	0,0091	0,091	0,40	0,0004	0,9961	100%
Cu90.1	90	0,0091	0,091	0,30	0,0003	0,9973	
Cu100	100	0,0100	0,091	0,52	0,0005	0,9053	99%
Cu100.1	100	0,0100	0,091	0,57	0,0006	0,9048	

Nombre		Cromo					
Carbón	ACP-OX						
Muestra	Dosis (mg/L)	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	Remoción
Cr20	20	0,0019	0,047	4,67	0,0047	2,2138	90%
Cr20.1	20	0,0021	0,047	0,94	0,0009	2,1805	
Cr30	30	0,0030	0,047	1,22	0,0012	1,5169	97%
Cr30.1	30	0,0030	0,047	1,33	0,0013	1,5135	
Cr40	40	0,0039	0,047	0,93	0,0009	1,1742	98%
Cr40.1	40	0,0039	0,047	0,96	0,0010	1,1735	
Cr50	50	0,0051	0,047	0,50	0,0005	0,9064	99%
Cr50.1	50	0,0051	0,047	0,43	0,0004	0,9078	
Cr60	60	0,0059	0,047	0,95	0,0009	0,7760	98%
Cr60.1	60	0,0060	0,047	0,64	0,0006	0,7682	
Cr75	75	0,0075	0,047	0,41	0,0004	0,6175	99%
Cr75.1	75	0,0075	0,047	0,51	0,0005	0,6162	
Cr90	90	0,0090	0,047	0,53	0,0005	0,5134	99%
Cr90.1	90	0,0090	0,047	0,44	0,0004	0,5144	
Cr100	100	0,0100	0,047	0,48	0,0005	0,4625	99%
Cr100.1	100	0,0101	0,047	0,42	0,0004	0,4586	

Tabla 10: Cinéticas de Cromo, Cobalto, Cobre y Molibdeno.

Nombre		Cobre					
Carbón	ACP-OX						
Muestra	Tiempo (min)	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	qt (mg/g)	Remoción
Cu-5	5	0,2000	0,110	6,58	0,0066	1,0332	94%
Cu-15	15	0,2000	0,110	3,44	0,0034	1,0646	97%
Cu-30	30	0,2000	0,110	3,01	0,0030	1,0689	97%
Cu-60	60	0,2000	0,110	2,96	0,0030	1,0694	97%
Cu-120	120	0,2000	0,110	1,71	0,0017	1,0819	98%
Cu-180	180	0,2000	0,110	1,20	0,0012	1,0870	99%
Cu-300	300	0,2000	0,110	1,54	0,0015	1,0836	99%
Cu-360	360	0,2000	0,110	1,12	0,0011	1,0878	99%
Cu-480	480	0,2000	0,110	1,03	0,0010	1,0887	99%
Cu-540	540	0,2000	0,110	3,24	0,0032	1,0666	97%
Cu-600	600	0,2000	0,110	1,92	0,0019	1,0798	98%

Nombre		Cromo					
Carbón	ACP-OX						
Muestra	Tiempo (min)	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	qt (mg/g)	Remoción
Cr-5	5	0,2004	0,057	13,59	0,0136	0,4342	76%
Cr-15	15	0,2004	0,057	6,23	0,0062	0,5076	89%
Cr-30	30	0,2004	0,057	3,86	0,0039	0,5312	93%
Cr-60	60	0,2004	0,057	2,22	0,0022	0,5476	96%
Cr-120	120	0,2004	0,057	1,62	0,0016	0,5536	97%
Cr-180	180	0,2004	0,057	1,20	0,0012	0,5577	98%
Cr-300	300	0,2004	0,057	0,79	0,0008	0,5618	99%
Cr-360	360	0,2004	0,057	0,80	0,0008	0,5618	99%
Cr-480	480	0,2004	0,057	0,72	0,0007	0,5626	99%
Cr-540	540	0,2004	0,057	0,63	0,0006	0,5634	99%
Cr-600	600	0,2004	0,057	0,67	0,0007	0,5631	99%

Nombre		Cobalto					
Carbón	ACP-OX						
Muestra	Tiempo (min)	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	qt (mg/g)	Remoción
Co-5	5	0,1999	0,061	31,51	0,0315	0,2931	48%
Co-15	15	0,1999	0,061	20,48	0,0205	0,4034	66%
Co-30	30	0,1999	0,061	1,32	0,0013	0,5951	98%
Co-60	60	0,1999	0,061	0,99	0,0010	0,5984	98%
Co-120	120	0,1999	0,061	1,81	0,0018	0,5902	97%
Co-180	180	0,1999	0,061	1,58	0,0016	0,5925	97%
Co-300	300	0,1999	0,061	1,25	0,0012	0,5958	98%
Co-360	360	0,1999	0,061	0,82	0,0008	0,6001	99%
Co-480	480	0,1999	0,061	0,37	0,0004	0,6046	99%
Co-540	540	0,1999	0,061	0,66	0,0007	0,6017	99%
Co-600	600	0,1999	0,061	1,28	0,0013	0,5955	98%

Nombre:		Molibdeno					
Carbón:	DACP-Fe5						
Muestra	Tiempo (min)	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	qt (mg/g)	Remoción
Mo-5	5	0,2002	0,094	75,56	0,0756	0,1887	20%
Mo-15	15	0,2002	0,094	77,71	0,0777	0,1673	18%
Mo-30	30	0,2002	0,094	75,42	0,0754	0,1901	20%
Mo-60	60	0,2002	0,094	72,05	0,0720	0,2238	24%
Mo-120	120	0,2002	0,094	54,91	0,0549	0,3950	42%
Mo-180	180	0,2002	0,094	52,60	0,0526	0,4181	44%
Mo-300	300	0,2002	0,094	48,22	0,0482	0,4618	49%
Mo-360	360	0,2002	0,094	42,48	0,0425	0,5192	55%
Mo-480	480	0,2002	0,094	43,63	0,0436	0,5076	54%
Mo-540	540	0,2002	0,094	38,59	0,0386	0,5581	59%
Mo-600	600	0,2002	0,094	38,46	0,0385	0,5593	59%

Tabla 11: Remoción, concentraciones de equilibrio de adsorbentes ACP, ACP-OX, ACP-OXB, DACP y DACP FeI y 5% para Cromo, Cobre, Cobalto y molibdeno para pH 4,5 y 6 para volumen de 100mL.

	Tipo CA	Muestra	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/L)	% Remoción
pH 4	ACP	ACP[Cr1]	0,0103	0,076	80,1	0,0801	-0,0397	0%
	ACP	ACP[Cr2]	0,0100	0,076	85,3	0,0853	-0,0931	0%
	ACP-OX	ACP-OX[Cr1]	0,0100	0,076	0,6	0,0006	0,7538	99%
	ACP-OX	ACP-OX[Cr2]	0,0100	0,076	0,3	0,0003	0,7571	100%
	ACP-OXB	ACP-OXB[Cr1]	0,0101	0,076	46,8	0,0468	0,2891	38%
	ACP-OXB	ACP-OXB[Cr2]	0,0102	0,076	53,3	0,0533	0,2227	30%
	DACP	DACP[Cr1]	0,0101	0,076	81,2	0,0812	-0,0517	0%
	DACP	DACP[Cr2]	0,0104	0,076	82,5	0,0825	-0,0625	0%
pH 5	ACP	5ACP [Cr1]	0,0100	0,057	29,2	0,0292	0,2757	49%
	ACP	5ACP [Cr2]	0,0104	0,057	28,2	0,0282	0,2755	50%
	ACP-OX	5ACP-OX [Cr1]	0,0100	0,057	0,6	0,0006	0,5620	99%
	ACP-OX	5ACP-OX [Cr2]	0,0105	0,057	0,5	0,0005	0,5367	99%
	ACP-OXB	5ACP-OXB [Cr1]	0,0097	0,071	18,3	0,0183	0,5406	74%
	ACP-OXB	5ACP-OXB [Cr2]	0,0097	0,071	30,7	0,0307	0,4124	57%
	DACP	5DACP [Cr1]	0,0101	0,071	50,6	0,0506	0,1990	28%
	DACP	5DACP [Cr2]	0,0105	0,071	31,9	0,0319	0,3702	55%
pH 6	ACP	6ACP [Cr1]	0,0105	0,058	24,8	0,0248	0,3123	57%
	ACP	6ACP [Cr2]	0,0096	0,058	34,3	0,0343	0,2421	40%
	ACP-OX	6ACP-OX [Cr1]	0,0103	0,058	1,2	0,0012	0,5469	98%
	ACP-OX	6ACP-OX [Cr2]	0,0100	0,058	2,0	0,0020	0,5561	97%
	ACP-OXB	6ACP-OXB [Cr1]	0,0103	0,043	8,2	0,0082	0,3419	81%
	ACP-OXB	6ACP-OXB [Cr2]	0,0098	0,043	9,4	0,0094	0,3474	78%
	DACP	6DACP [Cr1]	0,0102	0,043	48,9	0,0489	-0,0532	0%
	DACP	6DACP [Cr2]	0,0105	0,043	45,5	0,0455	-0,0198	0%

	Tipo CA	Muestra	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/L)	% Remoción
pH 4	ACP	ACP[Mo1]	0,0099	0,102	37,8	0,0378	0,6442	63%
	ACP	ACP[Mo2]	0,0099	0,102	41,5	0,0415	0,6063	59%
	ACP-OX	ACP-OX[Mo1]	0,0102	0,102	64,7	0,0647	0,3616	36%
	ACP-OX	ACP-OX[Mo2]	0,0104	0,102	64,6	0,0646	0,3554	36%
	ACP-OXB	ACP-OXB[Mo1]	0,0096	0,102	72,4	0,0724	0,3038	29%
	ACP-OXB	ACP-OXB[Mo2]	0,0099	0,102	75,0	0,0750	0,2684	26%
	DACP	DACP[Mo1]	0,0104	0,102	8,0	0,0080	0,8991	92%
	DACP	DACP[Mo2]	0,0105	0,102	19,4	0,0194	0,7828	81%
	ACP	5ACP [Mo1]	0,0098	0,099	68,3	0,0683	0,3146	31%

pH 5	ACP	5ACP [Mo2]	0,0098	0,099	66,1	0,0661	0,3374	33%
	ACP-OX	5ACP-OX [Mo1]	0,0099	0,099	98,9	0,0989	0,0019	0%
	ACP-OX	5ACP-OX [Mo2]	0,0097	0,099	98,8	0,0988	0,0029	0%
	ACP-OXB	5ACP-OXB [Mo1]	0,0098	0,108	105,7	0,1057	0,0224	2%
	ACP-OXB	5ACP-OXB [Mo2]	0,0101	0,108	107,3	0,1073	0,0063	1%
	DACP	5DACP [Mo1]	0,0103	0,108	73,8	0,0738	0,3313	32%
	DACP	5DACP [Mo2]	0,0101	0,108	38,9	0,0389	0,6836	64%
pH 6	ACP	6ACP [Mo1]	0,0100	0,104	64,1	0,0641	0,3940	38%
	ACP	6ACP [Mo2]	0,0103	0,104	69,9	0,0699	0,3261	32%
	ACP-OX	6ACP-OX [Mo1]	0,0099	0,104	102,0	0,1020	0,0149	1%
	ACP-OX	6ACP-OX [Mo2]	0,0103	0,104	99,7	0,0997	0,0365	4%
	ACP-OXB	6ACP-OXB [Mo1]	0,0098	0,105	105,8	0,1058	-0,0044	0%
	ACP-OXB	6ACP-OXB [Mo2]	0,0104	0,105	106,3	0,1063	-0,0085	-1%
	DACP	6DACP [Mo1]	0,0100	0,105	51,4	0,0514	0,5394	51%
	DACP	6DACP [Mo2]	0,0096	0,105	60,5	0,0605	0,4675	43%

	Tipo CA	Muestra	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/L)	% Remoción
pH 4	ACP	ACP[Co1]	0,0104	0,084	86,4	0,0864	-0,0192	-2%
	ACP	ACP[Co2]	0,0098	0,084	74,2	0,0742	0,1040	12%
	ACP-OX	ACP-OX[Co1]	0,0101	0,084	5,2	0,0052	0,7837	94%
	ACP-OX	ACP-OX[Co2]	0,0101	0,084	35,3	0,0353	0,4860	58%
	ACP-OXB	ACP-OXB[Co1]	0,0098	0,084	35,3	0,0353	0,5009	58%
	ACP-OXB	ACP-OXB[Co2]	0,0098	0,084	32,8	0,0328	0,5264	61%
	DACP	DACP[Co1]	0,0102	0,084	89,3	0,0893	-0,0478	-6%
	DACP	DACP[Co2]	0,0104	0,084	87,8	0,0878	-0,0323	-4%
pH 5	ACP	5ACP [Co1]	0,0104	0,093	77,8	0,0778	0,1476	16%
	ACP	5ACP [Co2]	0,0099	0,093	63,8	0,0638	0,2960	31%
	ACP-OX	5ACP-OX [Co1]	0,0104	0,093	4,2	0,0042	0,8550	95%
	ACP-OX	5ACP-OX [Co2]	0,0105	0,093	4,5	0,0045	0,8438	95%
	ACP-OXB	5ACP-OXB [Co1]	0,0105	0,089	4,7	0,0047	0,8045	95%
	ACP-OXB	5ACP-OXB [Co2]	0,0101	0,089	6,4	0,0064	0,8191	93%
	DACP	5DACP [Co1]	0,0102	0,089	70,4	0,0704	0,1837	21%
	DACP	5DACP [Co2]	0,0102	0,089	68,9	0,0689	0,1984	23%
pH 6	ACP	6ACP [Co1]	0,0100	0,076	39,1	0,0391	0,3720	49%
	ACP	6ACP [Co2]	0,0099	0,076	56,1	0,0561	0,2042	27%
	ACP-OX	6ACP-OX [Co1]	0,0099	0,076	2,3	0,0023	0,7476	97%
	ACP-OX	6ACP-OX [Co2]	0,0103	0,076	1,0	0,0010	0,7306	99%
	ACP-OXB	6ACP-OXB [Co1]	0,0101	0,069	4,1	0,0041	0,6382	94%
	ACP-OXB	6ACP-OXB [Co2]	0,0104	0,069	4,3	0,0043	0,6182	94%
	DACP	6DACP [Co1]	0,0105	0,069	60,2	0,0602	0,0801	12%
	DACP	6DACP [Co2]	0,0102	0,069	57,2	0,0572	0,1119	17%

	Tipo CA	Muestra	Masa real (gr.)	Co (mg/L)	Ce (ug/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg/L)	% Remoción
pH 4	ACP	ACP[Cu1]	0,0100	0,099	92,7	0,0927	0,0657	7%
	ACP	ACP[Cu2]	0,0098	0,099	88,3	0,0883	0,1127	11%
	ACP-OX	ACP-OX[Cu1]	0,0102	0,099	4,4	0,0044	0,9308	96%
	ACP-OX	ACP-OX[Cu2]	0,0101	0,099	5,8	0,0058	0,9254	94%
	ACP-OXB	ACP-OXB[Cu1]	0,0098	0,099	44,7	0,0447	0,5570	55%
	ACP-OXB	ACP-OXB[Cu2]	0,0104	0,099	41,0	0,0410	0,5608	59%
	DACP	DACP[Cu1]	0,0101	0,099	94,8	0,0948	0,0447	5%
	DACP	DACP[Cu2]	0,0099	0,099	93,1	0,0931	0,0628	6%
pH 5	ACP	5ACP [Cu1]	0,0102	0,085	18,5	0,0185	0,6514	78%
	ACP	5ACP [Cu2]	0,0101	0,085	14,8	0,0148	0,6947	83%
	ACP-OX	5ACP-OX [Cu1]	0,0103	0,085	0,0	0,0000	0,8243	100%
	ACP-OX	5ACP-OX [Cu2]	0,0099	0,085	0,2	0,0002	0,8562	100%
	ACP-OXB	5ACP-OXB [Cu1]	0,0100	0,087	1,3	0,0013	0,8556	98%
	ACP-OXB	5ACP-OXB [Cu2]	0,0105	0,087	2,0	0,0020	0,8082	98%
	DACP	5DACP [Cu1]	0,0100	0,087	14,4	0,0144	0,7242	83%
	DACP	5DACP [Cu2]	0,0098	0,087	39,5	0,0395	0,4834	55%
pH 6	ACP	6ACP [Cu1]	0,0100	0,086	45,4	0,0454	0,4034	47%
	ACP	6ACP [Cu2]	0,0101	0,086	50,6	0,0506	0,3480	41%
	ACP-OX	6ACP-OX [Cu1]	0,0100	0,086	0,3	0,0003	0,8547	100%
	ACP-OX	6ACP-OX [Cu2]	0,0101	0,086	0,2	0,0002	0,8466	100%
	ACP-OXB	6ACP-OXB [Cu1]	0,0103	0,077	0,7	0,0007	0,7401	99%
	ACP-OXB	6ACP-OXB [Cu2]	0,0101	0,077	0,3	0,0003	0,7586	100%
	DACP	6DACP [Cu1]	0,0102	0,077	8,4	0,0084	0,6725	89%
	DACP	6DACP [Cu2]	0,0104	0,077	2,4	0,0024	0,7167	97%