Optimización del Proceso de Adsorción de Cr(VI) sobre Carbón Activado de Origen Bituminoso

Izabela Dobrosz-Gómez¹, Miguel-Ángel Gómez² y Camilo Santa²

PRISMA: Grupo de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados con Separación y Materiales Avanzados. 1) Departamento de Física y Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. 2) Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Campus La Nubia, Apartado Aéreo 127, Manizales, Caldas, Colombia (e-mail: idobrosz-gomez@unal.edu.co, magomez@unal.edu.co, csantao@unal.edu.co)

Recibido Ene. 23, 2018; Aceptado Mar. 29, 2018; Versión final May. 30, 2018, Publicado Dic. 2018

Resumen

Se estudió el potencial uso de un carbón activado de origen bituminoso como adsorbente de Cr(VI) en solución acuosa. Se aplicó la metodología de superficie de respuesta como herramienta para la optimización de algunas condiciones operacionales de la adsorción (temperatura, pH y la dosis de adsorbente) usando como variable de respuesta el porcentaje de remoción de Cr(VI). Se establecieron las siguientes condiciones óptimas del proceso (pH de 2, a 40°C y dosis de adsorbente de 6 g.L⁻¹). En estas condiciones experimentales la eficiencia de remoción de Cr(VI) fue del 100%. El carbón activado mostró una alta capacidad de adsorción (16.53 mg.g⁻¹), alcanzando el equilibrio de adsorción en menos de 60 minutos. Los parámetros termodinámicos ($\Delta H^\circ = 65.05 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 0.2446 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $-6.664 \text{ (a } 293 \text{ K)} \leq \Delta G^\circ \leq -11.557 \text{ (a } 313 \text{ K)}$) indicaron la naturaleza endotérmica y espontánea del proceso. El mecanismo de adsorción de Cr(VI) fue interpretado como quimisorción con base en el alto valor de entalpía. El proceso de adsorción se ajustó a un modelo cinético de pseudo-segundo orden y al modelo de adsorción de Langmuir.

Palabras clave: adsorción; carbón activado bituminoso; metodología superficie de respuesta; Cr(VI)

Optimization of the Cr(VI) Adsorption Process on Bituminous Activated Carbon

Abstract

The potential application of an activated carbon, of bituminous origin, as an adsorbent of Cr(VI) in aqueous solution was studied. The response surface methodology was used as a tool to optimize some of the operating conditions of adsorption process (temperature, pH and adsorbent dose) using as a criterion Cr(VI) removal percentage (%R_{Cr}). The following optimal conditions were found: pH equaled to 2, temperature of 40°C and adsorbent dose of 6 g.L⁻¹. The %R_{Cr} obtained experimentally was 100%. Activated carbon showed a high adsorption capacity (16,53 mg.g⁻¹), reaching equilibrium adsorption in less than 60 minutes. The thermodynamic parameters ($\Delta H^\circ = 65.05 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 0.2446 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $-6.664 \text{ (at } 293 \text{ K)} \leq \Delta G^\circ \leq -11.557 \text{ (at } 313 \text{ K)}$) indicated the endothermic and spontaneous nature of adsorption. Cr(VI) adsorption mechanism was interpreted as chemisorption on the basis of high value of enthalpy. The adsorption process followed a pseudo-second kinetic model and obeyed the Langmuir isotherm model.

Keywords: adsorption; bituminous activated carbon; response surface methodology; Cr(VI)

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua con cromo, específicamente con Cr(VI), es motivo de gran preocupación debido a su aplicación en diferentes industrias, entre ellas: la galvanoplastia, el curtido del cuero, la minería, el acabado de metales, las industrias textiles (Ezechi et al., 2016). En muchos países en desarrollo, es común encontrar este tipo de empresas que operan en pequeña y mediana escala. Estas unidades pueden generar una carga de contaminación considerable que, con frecuencia, se descarga directamente al sistema hídrico sin adecuado tratamiento previo. Se ha reportado que la concentración de Cr(VI) en aguas residuales industriales puede variar entre 0.5 hasta 220 mg.L⁻¹ (Rai et al., 2016). Solucionar el problema de la contaminación del agua causada por Cr(VI) es una tarea desafiante. Este metal, en soluciones acuosas, puede estar presente en sus seis estados de oxidación (de 0 a VI). Sin embargo, sus formas tri- y hexa-valentes son las más estables en estas condiciones. El cromo trivalente, Cr(III), a baja concentración, es un bioelemento esencial para la nutrición humana. Por otro lado, el Cr(VI) es considerado como un agente carcinogénico y mutagénico, 500 veces más tóxico para animales y seres humanos que el Cr(III). Entre los efectos que el Cr(VI) puede tener sobre la salud humana están las reacciones alérgicas, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmunológico, daño a los riñones e hígado, cáncer de pulmón e incluso la muerte (Chen et al., 2015; Goharshadi y Moghaddam, 2015). En respuesta a esta situación, los gobiernos han legislado y definido los límites de concentración de Cr(VI) en aguas residuales.

Para el caso colombiano, el Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible (MMADS) estableció, mediante Resolución 0631 del 2015, para las industrias cerámicas y de curtiembre de pieles los límites máximos en 0,1 y 1,5 mg.L⁻¹, respectivamente. En comparación, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S.EPA), estableció que el límite máximo de Cr(VI) en el agua potable es de 0.1 mg.L⁻¹ (U.S. Environmental Protection Agency, 2017). Este escenario legal promueve la implementación de diferentes métodos de tratamiento, que deben ser eficientes y ambientalmente sostenibles, para eliminar, reducir o recuperar el Cr(VI) de las aguas residuales industriales antes de su disposición final. Para la remoción de Cr(VI) se han propuesto diferentes métodos bioquímicos (con bacterias aerobias (v.g., *Bacillus subtilis*) o anaerobias (v.g., *E. coli*) reductoras de cromo (Mungasavalli et al., 2007; Barrera-Díaz et al., 2012)) y técnicas fisicoquímicas (v.g., precipitación química, intercambio iónico, adsorción, tecnologías electroquímicas y de membrana) (Hua et al., 2012; Dubey et al., 2016). Algunos de estos métodos requieren el uso de reactivos en exceso, generando considerables cantidades de desechos, o altos costos de inversión, energéticos y de operación. Por otro lado, los procesos de adsorción son recomendables considerando su simplicidad operacional, eficiencia, bajo costo y flexibilidad en diseño. Adicionalmente, el cromo adsorbido de las aguas residuales puede recuperarse (por desorción) para ser reincorporado de nuevo al proceso productivo, regenerando además el adsorbente (Saranya et al., 2017). Estas razones han aumentado el interés por desarrollar materiales adsorbentes de Cr(VI) que sean eficientes, estables, de bajo costo y amigables con el medio ambiente. Entre ellos se encuentran diferentes tipos de carbones activados, de arcillas, de polímeros y de óxidos metálicos (Lei et al., 2017).

En este trabajo se evaluó como material adsorbente de Cr(VI) un carbón activado obtenido de arenas bituminosas (CAB), subproducto de la extracción de crudo, en Alberta, Canadá. Este material tiene un valor comercial bajo y se almacena en grandes cantidades (72 millones de toneladas para finales de 2011 (Karimi et al., 2013)). Se investigó el efecto de los parámetros de operación (v.g., dosis de adsorbente, tiempo de adsorción, pH de la solución y temperatura) en la eficiencia de adsorción de Cr(VI). Para esto, se utilizó un diseño experimental del tipo Box-Behnken con tres niveles y tres puntos centrales. Los resultados se ajustaron mediante la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), determinando las condiciones óptimas de operación. Estos resultados se verificaron experimentalmente. Finalmente, se determinaron los parámetros de las isothermas que representan la adsorción de Cr(VI) y se realizó un estudio cinético y termodinámico.

MATERIALES Y METODOS

Para la preparación del carbón activado se tomaron muestras de coque de arenas petrolíferas (Suncor Energy Inc., Calgary, Alberta, Canadá). Estas fueron trituradas en un molino de bolas (molino planetario Pulverisette 6, Fritsch GmbH, IdarOberstein, Alemania) a 300 rpm durante 3 minutos. Posteriormente, las muestras fueron secadas durante una noche, bajo condiciones de vacío, a 75°C. El material obtenido fue tamizado para obtener un intervalo de tamaño de partícula de 45-90 µm. Finalmente, el coque se activó mediante gasificación parcial, tal como fue descrito en detalle por Karimi et al. (2013). La muestra utilizada en este trabajo se tomó de varios lotes mezclados entre sí.

Área superficial BET

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a -196°C se midieron con un sortómetro Sorptomatic-1900 (Carlo-Erba). Antes de la medición, la muestra se desgasificó a 110°C, bajo condiciones de vacío, durante

toda la noche. El área superficial, S_{BET} , se calculó con la ecuación de la isoterma BET (isoterma Brunauer, Emmett y Teller) (Masel, 1996).

Determinación de la concentración de los grupos funcionales superficiales del carbón activado

El método de titulación de Boehm fue utilizado para determinar la concentración de grupos funcionales superficiales del carbón activado. La regla principal de este método consta en que los grupos que contienen oxígeno en la superficie del carbón tienen diferente acidez y pueden ser neutralizados usando bases de diferente fuerza. Antes del análisis, el carbón activado fue secado a 110°C durante 3 horas. Así, se agregaron 0.2 g de muestra seca de CAB en matraces secos, cónicos, de vidrio, de 50 mL. Luego, se adicionaron 30 mL de soluciones (0.1 M) de hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de sodio (Na_2CO_3), bicarbonato de sodio (NaHCO_3) o ácido clorhídrico (HCl). Las mezclas se agitaron durante 72 horas a temperatura ambiente (25°C) para alcanzar el equilibrio. Posteriormente, las soluciones equilibradas se filtraron y las alícuotas de 20 mL fueron pipeteadas a los Erlenmeyer de 100 mL. El exceso de base o ácido fue retro-valorado con una solución estándar de HCl o NaOH (0.1 M), respectivamente, usando rojo de metilo como indicador. El número de sitios ácidos fue calculado bajo los siguientes supuestos: (i) el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos; (ii) el Na_2CO_3 neutraliza los grupos carboxílicos y lactónicos; y (iii) el NaHCO_3 neutraliza únicamente los grupos carboxílicos. El número de sitios básicos fue determinado por retro valoración de la alícuota de HCl con NaOH (Goertzen et al., 2010; Oickle et al., 2010). Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Determinación del punto de carga cero

El punto de carga cero (ZPC) del CAB se determinó mediante el método de titulación en masa (Mahmood et al., 2011). Este implica hallar el valor de pH limitante de la suspensión sólido/agua a medida que aumenta el contenido de masa sólida. Se añadieron cantidades variables de CAB al agua y se midieron los valores de pH resultantes después de 24 horas de equilibrado. Los valores típicos de adsorbente/agua, en peso, fueron 0.2%, 1%, 5%, 10%, 15%, 20% y 25%.

Estudios de adsorción

Inicialmente, se preparó una solución madre de cromo de concentración 500 mg.L^{-1} (con dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Panreac, pureza 99,5 % p/p) en agua desionizada). Para las pruebas de adsorción, se usaron balones aforados de 50 mL que contenían 10 mL de la solución de cromo junto con la cantidad de adsorbente determinada. El conjunto se ubicó en un baño termostatado con agitación recíprocante. El valor de pH inicial de la solución de cromo se ajustó a las condiciones ácidas o alcalinas mediante la adición de HCl (1 M) o NaOH (1 M), respectivamente. Después de terminar el proceso de adsorción, la mezcla se dejó reposar y se filtró. La concentración de Cr(VI) en el sobrenadante se estimó espectrofotométricamente (UV-VIS) por el método de difenilcarbazida en solución de ácido (American Public Health Association, 2005), monitoreando la absorbancia a una longitud de onda de 540 nm. Todos los experimentos de adsorción se llevaron a cabo por triplicado. La desviación relativa estuvo en el intervalo de $\pm 5.0\%$. En este documento se reportan los valores promedio. La cantidad de cromo adsorbido por unidad de masa de adsorbente, q_t (capacidad de adsorción, mg.g^{-1}), se calculó con la ecuación (1).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

donde C_0 es la concentración inicial de Cr(VI) en la solución (mg.L^{-1}), C_t es la concentración de Cr(VI) en el tiempo t de adsorción (mg.L^{-1}), W es la masa del adsorbente utilizado (g) y V es el volumen inicial de la solución de Cr(VI). La eficiencia de remoción de Cr(VI) por adsorción ($\%R_{\text{Cr}}$) se determinó con la ec. (2):

$$\%R_{\text{Cr}} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

donde C_0 es la concentración inicial y C_e es la concentración en el equilibrio de Cr(VI) (mg.L^{-1}).

Diseño experimental

Para determinar la influencia de las diferentes variables de proceso (v.g., pH, temperatura y dosis de adsorbente) sobre la remoción de Cr(VI), se realizó un diseño experimental del tipo Box-Behnken con tres niveles (tabla 1). Para esto se utilizó el software Statgraphics 5.1®. Como variable de respuesta se escogió el porcentaje de remoción de Cr(VI) ($\%R_{\text{Cr}}$).

Tabla 1: Factores experimentales para la remoción de Cr(VI) por adsorción

Símbolo	Factor	Unidades	Niveles Codificados		
			-1	0	1
A	Temperatura	(°C)	20	30	40
B	pH		2	4,5	7
C	Dosis de adsorbente	(g.L ⁻¹)	2	4	6

Las variables independientes y sus niveles (tabla 1) fueron codificados de acuerdo con la ecuación (3).

$$X_i = \frac{(x_i - x_{pc})}{\Delta x_i} \quad (3)$$

donde X_i es el nivel codificado, x_i es el valor no codificado, x_{pc} corresponde al valor no codificado en el punto central y Δx_i es el valor de cambio entre los niveles (Montgomery, 2009).

Para la MSR, los resultados experimentales se ajustaron a un polinomio multi-variable de segundo orden (ecuación (4)).

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (4)$$

donde Y_i es la variable de respuesta predicha, β_0 es el coeficiente de intersección, β_i es el término lineal, β_{ii} es el término cuadrado, β_{ij} es el término de interacción y X_i o X_j representan las variables independientes. La calidad de este modelo y su capacidad de predicción se evaluaron a partir del coeficiente de determinación, R^2 . Para determinar los efectos de las variables principales y de sus interacciones sobre la eficiencia de remoción de Cr(VI), se realizó un análisis de varianza (ANOVA). El análisis estadístico se complementó con el diagrama de Pareto.

Estudio cinético

Para el estudio cinético, se monitoreó el cambio de la capacidad de adsorción de Cr(VI) en función del tiempo a las siguientes condiciones de operación: pH = 2, dosis de adsorbente = 6 g.L⁻¹ y concentración inicial de Cr(VI) = 100 mg.L⁻¹, a 20, 30 y 40 °C en un tiempo de agitación de hasta 90 min.

Estudio de la isoterma de adsorción

Para determinar las isotermas de adsorción, se monitoreó el cambio de la concentración de equilibrio de Cr(VI) en la solución usando sus diferentes concentraciones iniciales C_0 : 10, 25, 40, 50, 60, 80 y 100 mg.L⁻¹ (a pH = 2, dosis de adsorbente = 6 g.L⁻¹; a 20, 30 y 40 °C; tiempo de adsorción de 60 min).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se presentan en seis secciones: (i) Propiedades texturales del adsorbente, (ii) Diseño experimental y obtención del modelo de regresión, (iii) Análisis estadístico y metodología de la superficie de respuesta, (iv) Cinética de adsorción, (v) Isotermas de Adsorción y (vi) Estudio termodinámico

Propiedades texturales del adsorbente

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para el CAB se presentan en la figura 1(a). A bajas presiones, se detectó un incremento rápido (cóncavo) en la cantidad de N₂ adsorbido con el aumento de la presión, luego esta aumentó linealmente para finalmente volverse convexa. Durante la desorción se pudo distinguir un lazo de histéresis, característica de los sólidos mesoporosos. Así, en conjunto, se tienen los rasgos distintivos de una isoterma tipo IV (Yang, 2003). El área superficial BET, el volumen poros y el ancho promedio de poro fueron de 428.6 m².g⁻¹, 0.26 cm³.g⁻¹ y 3.06 nm, respectivamente.

En la figura 1(b) se representan los resultados del punto de carga cero del CAB. La adición de adsorbente a la solución cambia el pH de esta última. El ZPC corresponde al valor de pH en el cual el Δ pH es igual a cero. Así, se estableció que el ZPC para el carbón activado es de 3.3 a 25 °C. Esto indica la naturaleza ácida de este material.

Fig. 1: Propiedades texturales del CAB: (a) isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno; (b) determinación del punto de carga cero (ZPC)

La adsorción de iones metálicos sobre CAB depende no solamente de su área superficial. De hecho, la química superficial también puede jugar un papel importante. La tabla 2 muestra los resultados de la cuantificación de la concentración de grupos funcionales superficiales (en $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) obtenidos por titulación de Boehm. La concentración de sitios ácidos es mucho mayor que la de sitios básicos. La formación de estructuras o grupos funcionales del tipo ácido eleva la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente. Por otro lado, la naturaleza básica del material carbonoso se debe a electrones deslocalizados de capas de carbono gráfico que actúan como bases de Lewis.

Tabla 2: Concentración de grupos funcionales ácidos y básicos de la superficie del CAB en $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ determinados por titulación de Boehm

Carboxílicos	Lactónicos	Fenólicos	Total Ácidos	Básicos
246 ± 6	64 ± 10	127 ± 12	438 ± 10	183 ± 6

Diseño experimental y obtención del modelo de regresión

Para evaluar el efecto combinado de las tres variables independientes sobre el porcentaje de remoción de Cr(VI) se realizaron 15 tipos de experimentos. La tabla 3 presenta la matriz completa del diseño experimental junto con los resultados obtenidos de la variable de respuesta. Todas las corridas experimentales se realizaron por triplicado. En la tabla 3 se reporta el valor promedio. Nótese que el porcentaje de remoción de Cr(VI) varió entre 12.4 y 100 %.

Tabla 3: Resultados experimentales de adsorción de Cr(VI) obtenidos para las tres variables y sus niveles

Experimento	Temperatura (A), °C	pH (B)	Dosis de adsorbente (C), $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	% R_{Cr} promedio
1	40	4.5	2	23.9
2	30	7	6	19.3
3	20	7	4	12.6
4	30	2	2	69.1
5	30	4.5	4	32.1
6	30	7	2	12.4
7	30	4.5	4	32.1
8	40	7	4	14.4
9	40	4.5	6	43.5
10	30	2	6	100
11	20	4.5	2	19.1
12	20	2	4	80
13	30	4.5	4	32.1
14	40	2	4	85.7
15	20	4.5	6	35.8

Se desarrolló un análisis de regresión para ajustar los datos experimentales a un modelo polinomial de segundo orden, ecuación (4), que describe el comportamiento de la variable de respuesta (%R_{Cr}) en función de la temperatura (A), el pH (B) y la dosis del adsorbente (C). Esta relación quedó según la ecuación (5):

$$\begin{aligned} \%R_{Cr} = & 88,541 + 1,3455 \times A - 33,539 \times B + 8,4437 \times C - 0,01775 \times A^2 - 0,039 \times A \times B \\ & + 0,03625 \times A \times C + 2,856 \times B^2 - 1,2 \times B \times C + 0,0625 \times C^2 \end{aligned} \quad (5)$$

La ecuación (5) describe cómo el porcentaje de remoción de Cr(VI) está afectado por tanto las variables individuales como sus interacciones dobles. Así, el %R_{Cr} fue lineal y cuadrático con respecto a temperatura, pH y cantidad de adsorbente. Adicionalmente, la remoción de Cr(VI) fue afectada por siguientes interacciones dobles: temperatura-pH, temperatura-dosis de adsorbente, pH-dosis de adsorbente. La calidad del modelo ajustado se evaluó con base al coeficiente de determinación, R², el cual arrojó un valor de 0.9991, indicando una buena correlación entre datos experimentales y predichos por el modelo.

Análisis estadístico y metodología de la superficie de respuesta

Para determinar la significancia estadística de los resultados obtenidos (v.g., el efecto de las variables principales y sus interacciones sobre la eficiencia de remoción de Cr(VI) usando el CAB) se realizó un análisis de varianza (ANOVA). Los resultados se presentan en la tabla 4. El ANOVA consiste en la clasificación de los resultados estadísticos (v.g., comparación entre la variación debida al tratamiento (cambio en la combinación de niveles variables) y la variación debida a errores aleatorios inherentes a las mediciones generadas) (Montgomery, 2009). La prueba F de Fisher, definida como la relación del efecto medio cuadrado y el error medio cuadrado, se utilizó para evaluar la existencia de diferencias significativas entre la respuesta de control y para calcular los errores estándar. Cuanto mayor sea el valor de F, más significativo será el coeficiente respectivo. Los valores P fueron usados para identificar los parámetros que tienen influencia estadísticamente significativa sobre la variable de respuesta. Si el valor de P es menor que 0.05, se considera que este parámetro es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95% (Montgomery, 2009).

Tabla 4: Análisis de Varianza para porcentaje de adsorción de Cr(VI)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>GL</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Valor F</i>	<i>Valor-P</i>
A: Temperatura	50	1	50	69.11	0.0004
B: pH	9528.9	1	9528.9	13170.56	0
C: Dosis de adsorbente	686.35	1	686.35	948.65	0
AA	11.6331	1	11.633	16.08	0.0102
AB	3.8025	1	3.8025	5.26	0.0704
AC	2.1025	1	2.1025	2.91	0.149
BB	1176.45	1	1176.45	1626.06	0
BC	144	1	144	199.03	0
CC	0.2308	1	0.23077	0.32	0.5966
Error total	3.6175	5	0.7235		
Total (corr.)	11635	14			
R ² = 0.991 y R ² _{adj} = 0.987					

Los resultados del ANOVA revelan que seis términos del modelo de regresión tienen significancia para la remoción de Cr(VI): A, B, C y las interacciones: AA, AB, BB y BC. Se puede concluir que, entre los efectos lineales, B es el más influyente seguido por las interacciones BB y C. Por el contrario, en el intervalo estudiado, la interacción del factor A con los demás factores, así como la interacción CC, tienen poca significancia frente a la remoción de Cr(VI). Sin embargo, estas no deben ser ignoradas. El análisis de Pareto se usó para identificar las variables que tienen el mayor efecto acumulativo sobre la remoción de Cr(VI). Un diagrama de Pareto (figura 2) es una serie de barras cuyas longitudes reflejan la frecuencia o el impacto de cada variable. Se considera que solo las barras que sobrepasen la línea vertical interna del diagrama tendrán significancia estadística. La línea vertical corresponde al valor de distribución t, con una confianza del 95% y para 14 grados de libertad. El valor porcentual de cada factor se calcula de acuerdo a la ecuación (6) (Zarei et al., 2010; Rivera Corredor et al., 2014):

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) \times 100 \quad (6)$$

Fig. 2: Diagrama de Pareto para el porcentaje de adsorción de Cr(VI) usando CAB

De la figura 2 se puede establecer que los factores B (pH), C (dosis de adsorbente) y la interacción BB (pH-pH) y BC (pH-dosis de adsorbente) son los factores estadísticamente más determinantes sobre la adsorción de Cr(VI). Se puede decir también que el $\%R_{Cr}$ es directamente proporcional (+) a la dosis de adsorbente (C) y la interacción BB e inversamente proporcional (-) al pH (B). Esto indica que los más altos valores de remoción de Cr(VI) corresponderán a dosis altas de adsorbente y pH bajos (ácidos).

El efecto de estas variables y sus interacciones en el $\%R_{Cr}$ se puede apreciar claramente al usar la ecuación (5) con el fin de generar varias superficies de respuesta (v.g., gráficos tridimensionales y diagrama de contorno; ver figura 3). Estas gráficas se construyen fijando un valor de una de las variables. Posteriormente, se varía los valores de otras dos variables, dentro del intervalo de estudio experimental.

Fig. 3: Superficies de respuesta estimadas para los efectos interactivos de: (a) Temperatura vs. pH (Dosis de adsorbente constante= 6 g/L); (b) Temperatura vs. Dosis de adsorbente (pH constante= 2) y (c) pH vs. Dosis (Temperatura constante= 40 °C) sobre la eficiencia de eliminación de Cr(VI) por adsorción. (d) Diagrama de contorno Temperatura vs. pH (cantidad de adsorbente= 6 g/L)

Con el fin de entender el efecto del pH sobre el %R_{Cr}, recuérdese que la adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie del adsorbente como del tipo de especie del adsorbato en la solución. Considerando que los resultados de la valoración por titulación Boehm indicaron la acidez de la superficie del CAB, dado a la presencia de grupos de ácido carboxílico, fenólico y lactónico (tabla 2), se puede observar que el pH es un factor que controlará las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el adsorbato, determinando tanto la carga superficial del carbono como la disociación y/o protonación del electrolito.

Con respecto a las superficies de respuesta (figura 3a, 3c y 3d), se encontró una remoción total de Cr(VI), correspondiente a la capacidad de adsorción (q_t) de 16.53 mg.g⁻¹, a pH = 2, a 30°C y usando una dosis de adsorbente de 6 g.L⁻¹. Ésta disminuye significativamente al aumentar el pH (a pH = 7, %R_{Cr} = 19.3% y q_t = 3.19 mg.g⁻¹), como también lo observaron otros investigadores (Natale et al., 2007; Dobrowolski y Otto, 2010). En las soluciones con pH fuertemente ácido (pH = 2), la especie dominante de Cr(VI) en la solución es el anión HCrO₄⁻, el cual puede ser fácilmente adsorbido por sitios activos protonados del carbón.

La alta remoción de Cr(VI) a pH ácido podría explicarse por la atracción electrostática entre los grupos de superficie de CAB con carga positiva y los aniones de HCrO₄⁻ (i.e., el valor de ZPC es de ca. 3.3, figura 1, lo que implica que a pH = 2 la carga neta superficial de CAB será positiva). A medida que el pH de la solución se incrementa por encima de 2, se observó que la capacidad de remoción de Cr(VI) tendía a disminuir significativamente. Tal efecto podría atribuirse a la carga cambiante de la superficie del CAB. El valor de pH de la solución puede neutralizar parcialmente los grupos funcionales ácidos de la siguiente manera (Dubey et al., 2016):

Así, en soluciones fuertemente ácidas (bajo valor del pH), los grupos carboxílicos en la superficie del CAB están protonados (CAB-COOH₂⁺). El aumento del pH de la solución causa la formación consecutiva de especies neutras (CAB-(COOH)) e ionizadas (CAB-(COO)⁻), disminuyendo la atracción electrostática entre estos grupos y las especies aniónicas de Cr(VI) en la solución. El aumento adicional en el pH proporciona un gran número de iones OH⁻ en la solución, lo que genera una competencia dual entre las especies de Cr(VI), cargadas negativamente, y los iones hidroxilo por los sitios activos del adsorbente. También se puede resaltar que aumentar el pH favorece la transformación de HCrO₄⁻ en ion CrO₄²⁻, el cual necesita de dos sitios activos para su exitosa adsorción debido a sus dos cargas negativas (Wu et al., 2017). En este caso, la interacción entre la superficie de CAB y la especie Cr(VI) en la solución es más débil y como consecuencia la remoción se reduce. Estos resultados están de acuerdo con los reportados previamente sobre la adsorción de Cr(VI) por otros tipos de adsorbentes (Dobrowolski y Otto, 2010; Rivera Corredor et al., 2014).

El efecto de la temperatura (de 20 a 40°C) puede inferirse de la figura 3 (a, b y d). A un pH óptimo de 2 y dosis de adsorbente de 4 g.L⁻¹, el porcentaje de remoción de Cr(VI) en el equilibrio a 20°C fue de 80% (i.e., q_t = 19.83 mg.g⁻¹), el cual aumentó hasta 87.5% a 40°C (q_t = 21.24 mg.g⁻¹). Considerando que la difusión es un proceso endotérmico, se espera que el aumento de la temperatura puede aumentar la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato a través de la capa límite externa y dentro de los poros (Yang, 2003). Este tipo de comportamiento se puede identificar mediante el cálculo de parámetros termodinámicos de adsorción como se mostrará más adelante.

En todos los casos estudiados, el porcentaje de remoción de Cr(VI) en equilibrio es directamente proporcional a la dosis de adsorbente; estos resultados son bastante intuitivos teniendo en cuenta que a mayor cantidad de adsorbente aumenta la cantidad de potenciales sitios de adsorción disponibles (figura 3b y 3c). Los resultados de la MSR permitieron definir las siguientes condiciones de operación óptimas para la remoción de Cr(VI) usando CAB: pH = 2, temperatura = 40°C y dosis de adsorbente = 5.98 g.L⁻¹, con un %R_{Cr} predicho de 100% (q_t = 16.53 mg.g⁻¹).

Cinética de adsorción

La aplicación de diferentes modelos teóricos para la evaluación de la dinámica del proceso de adsorción y de las condiciones de equilibrio es de mucha importancia para el diseño y control apropiado de unidades de proceso de adsorción. El análisis cinético en este estudio fue desarrollado a las condiciones optimizadas de pH, dosis de adsorbente y temperaturas de 20, 30 y 40°C. A esas condiciones, se monitoreó la evolución de q_t de Cr(VI) en función del tiempo (tabla 5, figura 4 (a)).

Tabla 5: Variación de la capacidad de adsorción de Cr(VI) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) en función del tiempo a diferentes temperaturas

	Capacidad de adsorción de Cr(VI), q_t , ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) a diferentes temperaturas		
Tiempo (min)	20 ($^{\circ}\text{C}$)	30 ($^{\circ}\text{C}$)	40 ($^{\circ}\text{C}$)
2	13.476	14.129	14.782
3	13.607	14.260	14.912
4	13.737	14.416	15.043
5	13.999	14.599	15.173
10	14.521	15.043	15.434
15	14.860	15.304	15.565
20	15.069	15.434	15.850
30	15.487	15.770	16.140
40	15.800	16.030	16.420
60	15.900	16.220	16.610
90	15.900	16.220	16.610

Fig. 4: Cinética para la adsorción Cr(VI) sobre CAB: (a) Variación de la capacidad de adsorción de Cr(VI) vs. tiempo a diferentes temperaturas junto con ajuste de datos a una cinética de pseudo-segundo orden; (b) Ajuste de datos al modelo de isoterma de adsorción de Langmuir.

Dos modelos cinéticos se utilizaron para ajustar los datos de velocidad de adsorción. El modelo cinético de pseudo-primer orden se puede expresar en forma lineal según la ecuación de Lagergren:

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

donde q_e es la cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio por unidad de peso de adsorbente (capacidad de adsorción en equilibrio, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q es la cantidad de soluto adsorbido en cualquier momento t (minutos) por unidad de peso de la capacidad adsorbente (t , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y K_1 es la velocidad de adsorción de primer orden constante (minutos^{-1}). Los parámetros K_1 y q_e pueden obtenerse a partir de la pendiente de $\log(q_e - q)$ vs. t . Por otro lado, el modelo cinético de pseudo-segundo orden después de ser linealizado se representa por la siguiente expresión:

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

donde K_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{minuto}^{-1}$). Las constantes K_2 y q_e de ecuación se puede determinar con la gráfica de t/q en función de t (figura 4(a)). La tabla 6 resume los valores de los parámetros cinéticos ajustados para los dos modelos a diferentes temperaturas así como la bondad del ajuste en función del parámetro de determinación (R^2). Teniendo en cuenta tanto el valor de este parámetro (R^2) como la cantidad de Cr(VI) adsorbido en el equilibrio, q_t , específicamente su valor experimental y el predicho por el modelo, es posible definir que el proceso de adsorción sigue el modelo cinético de pseudo-segundo orden ($R^2 = 0.9999$).

Tabla 6: Comparación de los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-de segundo orden para la adsorción de Cr(VI) usando CAB a diferentes temperaturas

Modelo cinético	Parámetros	Temperatura (°C)		
		20	30	40
Pseudo-primer orden	R ²	0.9663	0.9882	0.9758
	q _e (mg.g ⁻¹)	3.041 ± 0.471	2.298 ± 0.149	2.061 ± 0.172
	K ₁ (minuto ⁻¹)	0.0767 ± 0.0062	0.0592 ± 0.0041	0.0546 ± 0.0039
Pseudo-segundo orden	R ²	0.9999	0.9999	0.9999
	q _e (mg.g ⁻¹)	16.051 ± 0.0542	16.340 ± 0.0510	16.722 ± 0.0582
	K ₂ (g.mg ⁻¹ .minuto ⁻¹)	0.0769 ± 0.0115	0.0867 ± 0.0125	0.0901 ± 0.0092

Isoterma de adsorción

Las isotermas de adsorción son muy importantes para diseñar procesos de adsorción, proporcionando la información sobre la capacidad de adsorción del adsorbente a las condiciones estudiadas. Con el fin de determinar el tipo de isoterma que describe más adecuadamente el proceso de adsorción, se ha desarrollado una serie de experimentos de adsorción, a diferentes temperaturas, usando diferentes concentraciones iniciales de Cr(VI) (C₀=10 - 100 mg.L⁻¹) y monitoreando el cambio de la concentración de equilibrio de Cr(VI) en la solución (C_e). Tabla 7 presenta los resultados obtenidos.

Tabla 7: Variación de la concentración de equilibrio de Cr(VI) en la solución, C_e, (mg.L⁻¹) y de la capacidad de adsorción de Cr(VI), q_e, (mg.g⁻¹) en función de la concentración inicial, C₀ (mg.L⁻¹), a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	C _e (mg.L ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)
20	100	4.60	15.90
	80	0.90	13.18
	60	0.20	9.97
	50	0.10	8.32
	40	0	6.67
	25	0	4.17
	10	0	1.67
30	100	2.70	16.22
	80	0.50	13.25
	60	0.10	9.98
	50	0	8.33
	40	0	6.67
	25	0	4.17
	10	0	1.67
40	100	0.80	16.53
	80	0.15	13.31
	60	0.05	9.99
	50	0	8.33
	40	0	6.67
	25	0	4.17
	10	0	1.67

Aunque hay muchos modelos de isotermas de adsorción, las ecuaciones de Langmuir y Freundlich son de las más frecuentemente utilizadas en la literatura. Estas expresan una relación no lineal entre el ion de metal adsorbido en el adsorbente y el ion de metal en la solución. Estos modelos de dos parámetros son simples y dan una buena descripción del comportamiento experimental en una amplia gama de condiciones operativas.

El modelo linealizado de la isoterma de Langmuir (para un solo tipo de sitio de adsorción o varios sitios equivalentes) corresponde a la ecuación (11):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (11)$$

donde C_e es la concentración de equilibrio de Cr(VI) en la solución (mg.L^{-1}), q_e es la cantidad de ion metálico adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg.g^{-1}), Q_0 y b son las constantes de Langmuir que relacionan la máxima capacidad de adsorción (mg.g^{-1}) y la energía libre de adsorción (L.mg^{-1}), respectivamente.

La isoterma de Freundlich, que surge de considerar una superficie heterogénea del adsorbente que muestra una distribución de diferentes sitios de adsorción, puede linealizarse de la siguiente manera:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12)$$

donde K representa la capacidad de adsorción (mg.g^{-1}) y n la intensidad de la adsorción. La tabla 8 muestra valores de las constantes isotérmicas de los dos modelos de adsorción junto con su coeficiente de determinación (R^2). Se puede definir que el proceso de adsorción puede describirse mejor mediante la isoterma de Langmuir (figura 4b), a pesar que la superficie es heterogénea respecto a los sitios activos (tabla 2). Nótese que los valores de los parámetros de este modelo aumentan con el incremento de la temperatura. Esto sugiere que la afinidad superficial posiblemente aumenta con el aumento de la temperatura, como consecuencia del proceso de adsorción activada (Masel, 1996).

Tabla 8: Constantes de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cr(VI) con CAB a diferentes temperaturas

Modelo de adsorción	Parámetros	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		
		20	30	40
Langmuir	R^2	0.9980	0.9980	0.9968
	Q_0 (mg.g^{-1})	16.02 ± 0.05	16.29 ± 0.12	16.64 ± 0.41
	b (L.mg^{-1})	15.60 ± 8.48	36.12 ± 18.33	85.86 ± 40.95
Freundlich	R^2	0.9757	0.9880	0.9608
	K (mg.g^{-1})	12.74 ± 1.99	14.23 ± 1.73	17.59 ± 1.55
	n	5.98 ± 1.15	6.80 ± 0.79	5.64 ± 0.35

En la tabla 9 se compara la capacidad de adsorción de Cr(VI) del CAB con la de otros carbones reportados en la literatura.

Tabla 9: Resumen de la capacidad de adsorción (q_t) para Cr(VI) en diferentes tipos de carbones activados

Adsorbente	q_t (mg.g^{-1})	Tiempo requerido para el equilibrio, minutos	Concentración inicial de Cr(VI) (mg.L^{-1})	Referencia
CAB	16.53	60	100	Este estudio
Cascara de maní	3.1	60	13	Sakulthaew et al. (2017)
Mango	7.8	200	20	Rai et al. (2016)
Semilla de Ricinus	7.7	60	10	Thamilarasu et al. (2013)
Semilla longan	35.0	120	100	Yang et al. (2015)
Bituminoso	10.5	30	30	de Lima et al. (2011)
Cascara de fruta de Bael	17.3	360	50-125	Anandkumar et al. (2009)
Carbón activado	8.4	600	19	Sun et al. (2014)

Se puede observar que el CAB presenta, en condiciones óptimas verificadas experimentalmente por triplicado, una capacidad de adsorción Cr(VI) (16.53 mg.g^{-1}) significativamente mayor que adsorbentes como cáscara de fruta de Bael y la Semilla longan. Adicionalmente, estos dos adsorbentes requieren un tiempo de equilibrio muy alto para la adsorción de Cr(VI) (6 y 2 horas, respectivamente). Por otra parte, hay que señalar que la mayoría de los adsorbentes reportados fueron aplicados para la adsorción de cromo de soluciones acuosas con concentraciones iniciales de Cr(VI) mucho menores que la utilizada en este estudio. En general, bajo una creciente concentración inicial Cr(VI), el porcentaje de remoción de Cr(VI) disminuye.

Estudio termodinámico

Los parámetros termodinámicos que caracterizan el proceso de adsorción, tales como el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG°), en la entalpía (ΔH°) y en la entropía (ΔS°), se calcularon utilizando las ecuaciones (13 a 15):

$$b = \frac{q_e}{C_e} = k_e \quad (13)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (14)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

donde b es la constante de equilibrio, C_e es la concentración de la solución de equilibrio de Cr(VI) en la fase acuosa (mg.L^{-1}) y q_e es la cantidad de Cr(VI) adsorbido en el equilibrio (mg.g^{-1}). Los valores de ΔH° y ΔS° se determinan a partir de la pendiente y la intersección de la gráfica $\ln K$ vs. $1/T$ (figura 5).

Fig. 5: Gráfica para la determinación de ΔH° y ΔS° del proceso de adsorción de Cr(VI) en CAB

La energía libre Gibbs (kJ.mol^{-1}) cambia en función de la temperatura en la siguiente manera: $-6.664 \text{ (a } 293.15 \text{ K)} \leq \Delta G^\circ \leq -11.557 \text{ (a } 313.15 \text{ K)}$. Sus valores negativos, indican la espontaneidad del proceso de adsorción. Además, la disminución de ΔG° con el aumento de la temperatura manifiesta que tal espontaneidad de la adsorción se incrementa con el aumento de la temperatura (en el intervalo estudiado). El valor positivo del cambio de entalpía estándar implica que el proceso de adsorción fue endotérmico. Según la literatura (Mungasavalli et al., 2007) los valores de entalpía mayores a 29 kJ.mol^{-1} implican la adsorción química y los entre 8 y 60 kJ.mol^{-1} sugieren la formación de complejos en la superficie. Así que, el alto valor de ΔH° ($65.05 \text{ kJ.mol}^{-1}$) indica la posibilidad de quimisorción de Cr(VI) como mecanismo responsables por su proceso de adsorción. El valor positivo de la entropía ($\Delta S^\circ = 0.2446 \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) indica una buena afinidad de Cr(VI) hacia la superficie del CAB en un estado más estable al término de la adsorción.

CONCLUSIONES

El carbón activado de origen bituminoso (CAB) se utilizó exitosamente como adsorbente de Cr(VI) de soluciones acuosas (100 mg.L⁻¹). El proceso de adsorción se estudió con base a un diseño experimental del tipo Box-Benhken y sus parámetros de operación se optimizaron siguiendo la metodología de superficie de respuesta. El CAB mostró alta de capacidad de adsorción (16.53 mg.g⁻¹, remoción de Cr(VI) del 100 %, 60 minutos) a las siguientes condiciones óptimas: pH = 2, dosis de adsorbente = 5.98 g.L⁻¹ y una temperatura de 40°C. El mecanismo de adsorción de Cr(VI) fue interpretado como la quimisorción de Cr(VI) en la superficie de CAB con base en el alto valor de entalpía (65.05 kJ.mol⁻¹). El proceso de adsorción de Cr(VI) sigue un modelo cinético de pseudo-segundo orden y, a pesar de la heterogeneidad de la superficie, una isoterma de tipo Langmuir. Los valores de los parámetros de esta isoterma incrementan con el aumento de la temperatura, lo que implicaría la existencia de un proceso de adsorción activada. El CAB presenta alta capacidad de adsorción y relativamente corto tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción comparado con carbones activados reportados en la literatura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Profesora Josephine Hill (Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, Alberta, Canada) y a su grupo de investigación quienes suministraron las muestras de carbón activado bituminoso utilizadas en este estudio. Así mismo, reconocen el apoyo económico por parte del DIMA, la Facultad de Ingeniería y Arquitectura y la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la U. Nacional de Colombia, Sede Manizales. Los autores agradecen al Profesor Jacek Rynkowski y su equipo de trabajo en el Instituto de Química General y Ecológica de la U. de Tecnología de Lodz (Polonia) donde se determinaron las propiedades texturales y superficiales del adsorbente.

REFERENCIAS

- American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 3500-Cr, 21^{ra} Ed., 367 – 377, APHA, Washington D.C., EUA, (2005)
- Anandkumar, J. y B. Mandal, Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Bael Fruit (Aegle Marmelos Correa) Shell as an Adsorbent, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.136, J. Hazard. Mater., 168, 633–640 (2009)
- Barrera-Díaz, C. E., V. Lugo-Lugo y B. Bilyeu, A Review of Chemical, Electrochemical and Biological Methods for Aqueous Cr(VI) Reduction, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054, J. Hazard. Mater., 223-224, 1-12 (2012)
- Chen, T. y otros tres autores, Adsorption Behavior Comparison of Trivalent and Hexavalent Chromium on Biochar Derived from Municipal Sludge, doi: 10.1016/j.biortech.2015.04.115, Bioresour. Technol., 190, 388–394 (2015)
- de Lima, L.S. y otros cuatro autores, Adsorption Modeling of Cr, Cd and Cu on Activated Carbon of Different Origins by Using Fractional Factorial Design, doi: 10.1016/j.cej.2010.11.062, Chem. Eng. J., 166, 881–889 (2011)
- Dobrosz-Gómez, I. y otros seis autores, Transition Metal Loaded TiO₂ for Phenol Photo-degradation, doi: 10.1016/j.crci.2015.03.006, Comptes Rendues Chimie., 18, 1170-1182 (2015)
- Dobrowolski, R. y M. Otto, Study of Chromium (VI) Adsorption onto Modified Activated Carbons with Respect to Analytical Application, doi: 10.1007/s10450-010-9240-3, Adsorption, 16, 279-286 (2010)
- Dubey, S., S.N. Upadhyay e Y.C. Sharma, Optimization of Removal of Cr by γ -alumina Nano-adsorbent Using Response Surface Methodology, doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.10.005, Ecol. Eng., 97, 272–283 (2016)
- Ezechi, E.H. y otros tres autores, Application of Response Surface Methodology for the Optimization of Hexavalent Chromium Removal Using a New Low-Cost Adsorbent, doi: 10.1080/19443994.2015.1129506, Desalin. Water Treat., 57, 22507–22518 (2016)
- Goertzen, S. L. y otros cuatro autores, Standardization of the Boehm Titration. Part I. CO₂ Expulsion and Endpoint Determination, doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.050, Carbon, 48, 1252–1261 (2010)
- Goharshadi, E.K. y M.B. Moghaddam, Adsorption of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solution by Graphene Nanosheets: Kinetic and Thermodynamic Studies, doi: 10.1007/s13762-014-0748-z, Int. J. Environ. Sci. Technol., 12, 2153–2160 (2015)
- Hua, M. y otros cinco autores, Heavy Metal Removal from Water/Wastewater by Nanosized Metal Oxides, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.016, J. Hazard. Mater., 317, 211–212 (2012)
- Karimi, A. y otros tres autores, Activated Carbon Prepared from Canadian Oil Sands Coke by CO₂ Activation: II. Adsorption of Metallic Ions and Organic Constituents from Oil Sands Tailings Water, doi: 10.1002/cjce.21769, Can. J. Chem. Eng., 91, 1500–1507 (2013)
- Lei, C. y otros cinco autores, Superb Adsorption Capacity of Hierarchical Calcined Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides for Congo Red and Cr(VI) Ions, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.09.070, J. Hazard. Mater., 321, 801–811 (2017)

- Mahmood, T. y otros cinco autores, Comparison of Different Methods for the Zero Charge Determination of NiO, doi: 10.1021/ie200271d, Ind. Eng. Chem. Res., 50, 10017–10023 (2011)
- Masel, R. I., Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Wiley and Sons, Hoboken, NJ (1996)
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Resolución 0631 del 17 de Marzo de (2015)
- Montgomery, D., Design and Analysis of Experiments, 7ª Ed., Wiley and Sons, Hoboken, NJ (2009)
- Mor, S., K. Ravindra y N.R. Bishnoi, Adsorption of Chromium from Aqueous Solution by Activated Alumina and Activated Charcoal, doi: 10.1016/j.biortech.2006.03.018, Bioresour. Technol., 98, 954–957 (2007)
- Mungasavalli, D.P., T. Viraraghavan e Y-Ch Jin, Biosorption of Chromium from Aqueous Solutions by Pretreated *Aspergillus Niger*: Batch and Column Studies. doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.12.060, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects, 301 (1-3), 214–223 (2007)
- Natale, F. D. y otros tres autores, Removal of Chromium Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon and Char, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.028, J. Hazard. Mater., 145, 381–390 (2007)
- Oickle, A. M. y otros cuatro autores, Standardization of the Boehm Titration: Part II. Method of Agitation, Effect of Filtering and Dilute Titrant, doi: 10.1016/j.carbon.2010.05.004, Carbon, 48, 3313–3322 (2010)
- Rai, M.K. y otros seis autores, Removal of Hexavalent Chromium Cr (VI) Using Activated Carbon Prepared from Mango Kernel Activated with H₃PO₄, doi: 10.1016/j.reffit.2016.11.011, Resour. Technol., 2, S63–S70 (2016)
- Rivera Corredor, C.A., M.Á. Gómez García e I. Dobrosz-Gómez, Adsorptive Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution on Hydrous Cerium-Zirconium Oxide. Part I: Process Optimization by Response Surface Methodology, doi: 10.1260/0263-6174.32.2-3.209, Adsorpt. Sci. Technol., 32, 209–226 (2014)
- Saranya, N. y otros tres autores, Optimization of Adsorption Process Parameters by Response Surface Methodology for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions using *Annona Reticulata* Linn Peel Microparticles, doi: 10.2166/wst.2017.092, Water Sci. Technol., 75, 2094–2107 (2017)
- Sun, Y. y otros cinco autores, Enhanced Adsorption of Chromium onto Activated Carbon by Microwave-assisted H₃PO₄ Mixed with Fe/Al/Mn Activation, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.11.057, J. Hazard. Mater., 265, 191–200 (2014)
- Thamilarasu, P. y K. Karunakaran, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies on Removal of Cr(VI) by Activated Carbon Prepared from *Ricinus Communis* Seed Shell, doi: 10.1002/cjce.20675, Can. J. Chem. Eng., 91, 9–18 (2013)
- U.S. Environmental Protection Agency, goo.gl/LnwM6M, 7 de Enero (2018)
- Wu, Y. y otros seis autores, Adsorption of Hexavalent Chromium onto Bamboo Charcoal Grafted by Cu²⁺-N-aminopropylsilane Complexes: Optimization, Kinetic, and Isotherm Studies, doi: 10.1021/ie3013874, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 222–233 (2017)
- Yang, R.T., Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley and Sons, Hoboken, NJ (2003)
- Yang, J., M. Yu y W. Chen, Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Longan Seed: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics, doi: 10.1016/j.jiec.2014.02.054, J. Ind. Eng. Chem., 21, 414–422 (2015)
- Zarei, M. y otros 3 autores, Application of Response Surface Methodology for Optimization of Peroxi-coagulation of Textile Dye Solution using Carbon Nanotube-PTFE Cathode, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.120, J. Hazard. Mater., 173, 544–551 (2010)