

ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE IONES PLOMO (II) MEDIANTE SONORIZACIÓN

J. M. Rodríguez Díaz¹; J. O. Prieto García²; P. J. Villegas Aguilar¹; B. Bucki Wasserman³; A. Mollineda Trujillo⁴.

¹Centro de Estudios de Energía y Tecnologías Ambientales (CEETA), Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, CUBA. Teléfono: (+53) 42 281194 - Fax: (+53) 42 281608 - Email: pjva@fim.uclv.edu.cu

²Departamento de Lic. Química, Facultad Química - Farmacia, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 273173 - Fax: (+53) 42 281608 - Email: jopg@divepvc.co.cu

³Grupo de Estudios sobre Energía (GESE), Unidad Académica Confluencia. Universidad Tecnológica Nacional. Plaza Huinca, 8318, Neuquén, ARGENTINA. Teléfono: (+54) 299 4963292 - Fax: (+54) 299 4960510 - Email: buck@arnet.com.ar

⁴Centro de Investigación Agropecuarias, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 281520

RESUMEN

Dentro del importante y actual tema de la protección del medio ambiente se desarrolla este trabajo, en particular en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con iones plomo (II), metal muy perjudicial para la salud humana. Se estudia la factibilidad de la eliminación de dicho ión mediante adsorción, con un producto zeolitoide (silicato de calcio monohidratado), obtenido a partir de materias primas cubanas, con resultados satisfactorios. Se seleccionaron dos fracciones de partículas del adsorbente y se le determinaron la densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, densidad verdadera, comprensibilidad, porosidad y factor de forma. Se empleó un diseño experimental 2^{6-2} para estudiar la influencia simultánea de las variables diámetro de partícula, concentración, velocidad de agitación, tiempo, pH y temperatura, realizándose el correspondiente análisis estadístico donde se demuestra los elevados porcentajes de adsorción del producto. Se demuestra las óptimas características absorbentes determinándose la capacidad de adsorción, las isothermas de Breck y la energía libre estándar del proceso.

Palabras claves: plomo, adsorción, termodinámica, zeolitoide

I. INTRODUCCIÓN

La expulsión de grandes volúmenes de residuos líquidos, representa actualmente unos de los principales problemas de contaminación ambiental. En este contexto los residuales de la industria químico-minero-metalúrgica constituyen un caso particular, siendo donde con mayor frecuencia y concentración, encontramos presente especies químicas tóxicas que contaminan seriamente el ecosistema, particularmente el acuático y terrestre. Entre estas especies están los metales pesados, los cuales se acumulan en los organismos vivos y pueden persistir largos periodos de tiempo. Cuando su concentración excede ciertos límites resultan perjudiciales para el hombre y toda su cadena alimenticia.

Muchos trabajos han sido dedicados a establecer procedimientos o alternativas, dirigidas a resolver el problema de la contaminación ambiental por metales tóxicos en residuos líquidos. De modo general el método empleado en este fin ha sido la precipitación del metal, con la cual se logra disminuir considerablemente su concentración en disolución. Sin embargo, en la mayor parte de los casos, no permite disminuir el contenido del metal a niveles permisibles para ser vertidos. Además, generalmente este tratamiento trae aparejado la generación de nuevos contaminantes. En este sentido, el uso de intercambiadores iónicos constituye una importante alternativa en la solución de este problema, pues permiten remover estos cationes hasta niveles aceptables para su expulsión [Augusto, 2000; Cortes, 2000] Dentro de los intercambiadores iónicos, los zeolitoideos junto con los impulsos ultrasónicos cobran día a día mayor importancia práctica en la remoción de cationes metálicos [Suslick, 1987; Mason, 1990].

II. PARTE EXPERIMENTAL

El estudio comienza con la obtención de la ecuación que rige el proceso de sorción e intercambio en condiciones estáticas por medios mecánicos. Posteriormente se obtiene la curva de adsorción donde se relacionan los valores de q_A (Capacidad de intercambio) vs C_A (Concentración de equilibrio). [Towsend, 1991] Después de analizar las curvas de adsorción se hizo necesario encontrar los factores de separación y los coeficientes de selectividad. El primero viene dado por la expresión:

$$\alpha_{B}^A = X_{A(Z)} * X_{B(S)} / X_{A(S)} * X_{B(Z)} \quad (1)$$

donde:

A: es el catión a intercambiar: A(s) si se encuentra en solución y A(z) si está dentro del zeolitoide.

B: el catión intercambiable presente en el zeolitoide al inicio: B(s) si se encuentra en solución y B(z) si está en el zeolitoide.

α_{B}^A : factor de separación.

$X_{(s)}$: fracción molar equivalente del ion en solución.

$X_{(z)}$: fracción molar equivalente del ion en el zeolitoide.

Si $\alpha_{B}^A > 1$ el zeolitoide prefiere al catión que está en disolución y que entra en su estructura.

Si $\alpha_{B}^A < 1$ el zeolitoide prefiere a su propio ion.

Si $\alpha_{B}^A = 1$ el zeolitoide no tiene preferencia por ninguno de los dos iones.

Otra magnitud que brinda información sobre la preferencia por algún ion es el coeficiente de selectividad (K^A_B), que incluye la carga de los iones y que se expresa por:

$$K^A_B = (X_{A(Z)})^{Z_B} * (X_{B(S)})^{Z_B} / (X_{A(S)})^{Z_B} * (X_{B(Z)})^{Z_B} \quad (2)$$

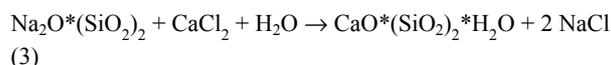
donde:

- A: es el catión a intercambiar.
- B: el catión intercambiable presente en el zeolitoide.
- $X_{(s)}$: fracción molar equivalente del ion en solución.
- $X_{(z)}$: fracción molar equivalente del ion en el zeolitoide.
- Z_A y Z_B : las valencias de los cationes A y B, respectivamente.
- K^A_B : es el coeficiente de selectividad.

Si los iones poseen igual carga, como ocurre en este caso: esto es $Z_A = Z_B$, entonces: $K^A_B = (\alpha^A_B)^{Z_B}$.

III. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Para reducir la concentración residual de iones plomo (II) se hizo necesario encontrar una sustancia capaz de captar estos iones. Con este fin se utiliza un zeolitoide (silicato de calcio monohidratado), obtenido a partir de materias primas cubanas La ecuación (3) muestra la reacción de obtención:



El producto empleado presenta las características físicas que se detallan en la Tabla 1 que se presenta a continuación.

CARACTERÍSTICA FÍSICA	Diámetro de partícula (mm)	
	0,071	0,125
Densidad aparente (g/cm ³)	0,31	0,35
Densidad aparente por aprisionamiento (g/cm ³)	0,61	0,62
Densidad verdadera (g/cm ³)	1,848	1,848
Compresibilidad (%)	49,18	43,54
Porosidad (%)	83,23	81,08
Factor de forma	0,23	0,29

Tabla 1. Características físicas del adsorbente utilizado.

En el análisis químico del producto se presentan las principales características:

- Análisis Térmico Diferencial: Se aprecia la pérdida de agua de 80⁰C a 375⁰C aproximadamente, lo cual es característico de estos productos. Un pico endotérmico a 820⁰C que se asocia a la descomposición del carbonato de calcio, finalmente un pico exotérmico a 904⁰C atribuible a un cambio de estructura u ordenamiento.
- Análisis Infrarrojo Cualitativo: Se registra la presencia de picos característicos de silicatos en la zona de 514-1480 cm⁻¹, los cuales se refieren a los distintos tipos de oscilaciones internas dentro de la red (1057.22 cm⁻¹ y 662.78 cm⁻¹), bandas de 1630.00 cm⁻¹ y 3448.00 cm⁻¹ atribuibles al agua estructural.
- Difracción de Rayos-X: De este se infiere que el producto presenta una baja cristalinidad.

III.1. Diseño de experimentos

El proceso de realizó empleando 40 ml de solución de iones Pb (II) puestos en contacto con 0,1 g del sorbente de acuerdo a las condiciones que se describen en el diseño experimental (Tabla 2), determinándose la concentración residual de los iones Pb (II) y la concentración de iones Ca (II) mediante técnica de adsorción atómica.

Después de analizados los resultados en el programa estadístico Diseño de Experimento [Design-Expert, Versión 5.0.7] se obtiene la ecuación que rige el proceso para las condiciones impuestas.

$$Y = 66.31 - 41.40 * B + 19.22 * C - 207.01 * AE \quad (4)$$

donde:

- A: es el diámetro de partícula.
- C: es el pH.
- E: es el Tiempo.

Exp.	Factor A: Diámetro (mm)	Factor B: Conc. Inc. (g/l)	Factor C: pH	Factor D: Pulso	Factor E: Tiempo (min)	Factor F: Temperatura (°C)	%Pb Adsorbido
1	0.12	0.5	5.5	0.5	1.0	60.0	99.89
2	0.12	0.5	5.5	6.0	1.0	30.0	63.93
3	0.12	1.0	5.5	6.0	5.0	60.0	98.73
4	0.07	1.0	5.5	0.5	1.0	30.0	98.43
5	0.07	0.5	2.0	6.0	1.0	60.0	69.46
6	0.07	1.0	5.5	6.0	1.0	60.0	99.67
7	0.12	1.0	2.0	6.0	1.0	30.0	99.85
8	0.12	1.0	2.0	0.5	1.0	60.0	98.84
9	0.07	1.0	2.0	0.5	5.0	60.0	98.29
10	0.07	0.5	5.5	6.0	5.0	30.0	98.66
11	0.07	0.5	2.0	0.5	1.0	30.0	99.25
12	0.12	0.5	2.0	0.5	5.0	30.0	99.95
13	0.12	0.5	2.0	6.0	5.0	60.0	99.91
14	0.07	0.5	5.5	0.5	5.0	60.0	99.93
15	0.12	1.0	5.5	0.5	5.0	30.0	99.96
16	0.07	1.0	2.0	6.0	5.0	30.0	99.96

Tabla 3. Diseño de experimento usado para el estudio.

Al analizar la simultaneidad de la influencia de las variables del diseño se muestran valores muy altos de captación del ión bajo estudio por zeolitoide. Los mejores resultados son alcanzados con la regulación de los parámetros expuestos en la ecuación estadística (4).

III.2. Capacidad de adsorción e intercambio, isothermas de Breck

Para el estudio de la máxima capacidad de adsorción e intercambio del adsorbente, se estableció la relación existente entre la capacidad de intercambio (q_A) y la concentración de equilibrio (C_A) para las fracciones de partículas utilizadas (0.071 y 0.125 mm). En análisis se tiene que el zeolitoide es capaz de captar entre 165.7 y 163.1 mg de soluto por gramo de adsorbente. Además al graficar q_A vs C_A se obtiene una isoterma para cada tamaño de partícula que demuestra el comportamiento reportado para estos procesos por la literatura.

Profundizando en el estudio de la factibilidad de captación del silicato de calcio monohidratado se hizo necesario encontrar los valores del factor de separación, los coeficientes de selectividad (Tabla 2) y la dependencia entre $X_{A(s)}$ (fracción molar equivalente del ión en solución) y $X_{A(z)}$ (fracción molar equivalente del ión en el sólido) conocida esta como isothermas de Breck [Breck, 1974].

Tamaño de Partículas							
0.071mm				0.125mm			
$X_{Pb}^{Ca}(s)$	$X_{Pb}^{Ca}(z)$	α_{Pb}^{Ca}	k_{Pb}^{Ca}	$X_{Pb}^{Ca}(s)$	$X_{Pb}^{Ca}(z)$	α_{Pb}^{Ca}	k_{Pb}^{Ca}
0.5176	0.0867	0.0885	0.0078	0.5664	0.0656	0.053	0.002
0.3054	0.1221	0.3151	0.0993	0.3777	0.1017	0.186	0.034
0.1372	0.1716	1.3023	1.6661	0.1731	0.1618	0.922	0.850
0.0172	0.6050	3.6676	13.451	0.3225	0.0588	1.875	3.515
0.0224	0.1376	6.9267	47.978	0.0316	0.1358	4.811	23.14

Tabla 2. Valores de fracción molar equivalente del ión en solución, fracción molar equivalente del ión en el sólido, factor de separación, coeficiente de selectividad y logaritmo del coeficiente selectividad.

Tomando en consideración que el factor de separación depende de la concentración total de la solución, temperatura y de la fracción equivalente iónica del ión constituyente del zeolitoide en solución, se aprecia que hay una preferencia del ión plomo (II) para valores bajos de concentración ($\alpha_{Pb}^{Ca} > 1$). Lo anterior planteado se corrobora al estudiar las isothermas de Breck donde se muestra una curva de tipo "b" (Figuras 1 y 2).

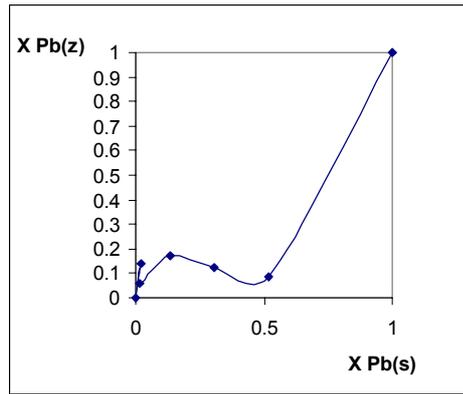


Figura 1. Isoterma de Breck. Diámetro de partícula 0.071 mm.

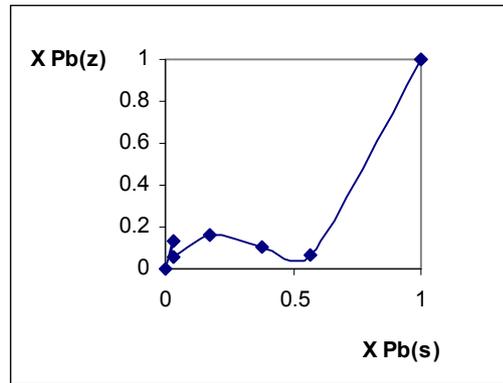


Figura 2. Isoterma de Breck. Diámetro de partícula 0.125mm.

III.3. Obtención de los parámetros químicos – físicos

Al establecer la dependencia entre el coeficiente de selectividad y la fracción molar del ión en la solución se emplea el método de Kielland [Barrer, 1985] para la obtención de la variación de energía libre estándar donde se tiene:

$$\ln k_{eq} = \int_0^1 \ln K_B^A d X_{Pb(Z)} \quad (5)$$

donde:

k_{eq} : es la constante de equilibrio.

K_B^A : es el coeficiente de selectividad.

$X_{Pb(Z)}$: es la fracción molar equivalente del ion plomo en el zeolitoide.

De ahí que pueda calcularse el valor de la variación de energía libre estándar ($\Delta G^0 = -RT * \ln k_{eq}$):

$$\Delta G^0 = -0.69 \text{ kJ/mol.}$$

Realizando un proceso análogo para una temperatura de 60°C y considerando que la variación de entalpía (ΔH) se mantienen constante en el rango de temperatura, puede inferirse el valor de la entropía (ΔS).

$$\Delta H = -1.8 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta S = -0.0037 \text{ kJ/mol.}$$

Como se observa el valor de energía libre es pequeño y está dentro de los límites que se comporta este parámetro en los procesos de adsorción e intercambio iónico.

Puede considerarse que la alta energía de apareamiento del plomo (II), debido a la estabilidad de la capa “d” debe favorecer más la interacción M^{2+} - enrejado. Consecuentemente el intercambio del calcio (II) con este ión está más favorecido dando la mayor constante de equilibrio que indica más espontaneidad y extensión del proceso de adsorción e intercambio iónico Pb^{2+} - Ca^{2+} .

IV. CONCLUSIONES

1. El silicato de calcio monohidratado es un material utilizado por primera vez en Cuba, presentando condiciones muy favorable para su empleo como adsorbente e intercambiador de iones metálicos pesados.
2. Se determinó mediante el diseño de experimento la ecuación que rige el proceso de adsorción e intercambio iónico con impulsos ultrasónicos para el ión plomo (II).
3. Se tiene que la máxima capacidad adsorción e intercambio iónico del producto frente al ión bajo estudio es 165.7 y 163.1 mg de soluto por gramo de adsorbente para el tamaño de partícula 0.071 y 0.125 mm, respectivamente.

4. Mediante las isothermas de Breck se observa que para las condiciones impuestas el zeolitoide presenta preferencia por el ión intercambiable.
5. En el análisis termodinámico tenemos que el proceso presenta valores bajos de energía libre estándar de Gibbs los cuales están dentro de los límites que se comporta este parámetro en los procesos de adsorción e intercambio.

V. REFERENCIAS

1. Aires, Gilbert, H. Análisis químico cuantitativo. Madrid, Ediciones del castillo, **1970**.
2. Augusto, A. C., Rodríguez Fuentes, G. y Ávila García, P. Catalizadores y adsorbentes Iberoamericanos para la remoción de los metales pesados de efluentes industriales, *Monografía Iberoamericana CYTED*, p. 147, **2000**.
3. Barrer, R. M. Zeolitas: Synthesis, structure, Technology and application. Stud. Sci. Catal. Elsevier, Amsterdam, p. 24, **1985**.
4. Breck, D. . Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, p,529, **1974**.
5. Butler, I. S. y Harrod, J. F. Química Inorgánica: principios y aplicaciones, Ed. Addison Wesley Longman, **1992**.
6. Chelischev, N. F. Propiedades de intercambio iónico de las zeolitas naturales de alto contenido de silicio. Texto en ruso. Moscú. **1988**.
7. Cortés Nodarse, I., Rodríguez, G. Fuentes, P. y Ávila García, P. Catalizadores y adsorbentes Iberoamericanos para la remoción de los metales pesados de efluentes industriales, *Monografía Iberoamericana CYTED*, p. 1. **2000**.
8. Design-Expert, Versión 5.0.7, Sta-Ease, Corporation Minneapolis. MN 55413.
9. Huheey, J. E.; Keiter, E. A. y Keiter, R. L. Química Inorgánica: principios de estructura y reactividad, Cuarta edición, Ed. Oxford University Press, Harla México, p. 118. **1997**.
10. Mason, T. J. Advances in sonochemistry. Ed. JAI Press LTD, London. Vol. 1, **1990**.
11. Schukin, E. D.; Pertson, A. V., Améline, E. A. Química coloidal. Editorial Mir, Moscú, p. 227. **1988**.
12. Suslick, K. S., Casadonte, D. J., Green, M. L. H. and Tompson, M. E. Ultrasonic. 25, 56, **1987**.
13. Townsend, R. P. Flaningen, E. M. and Janson, J. C. Studies in surface Science and Catalysis. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier Science Publishers, p., Amsterdam-Netherlands. Vol.58, pp. 359.390. **1991**.

ABSTRACT

Within the important and present subject of environmental protection this work is developed, particularly in residual water treatment contaminated with ions lead (II), a very dangerous metal for human health. The feasibility of this ion elimination by adsorption studies, with a zeolitoide (calcium silicate monohydrated) obtained from Cuban raw materials, with satisfactory results. Two fractions of particles of the adsorbent were selected and the apparent density, apparent density by aprisionament, true density, understandability, porosity and form factor was determined. An experimental design 2^{6-2} was used to study the simultaneous influence of the variables particle diameter, ion concentration, agitation speed, time, pH and temperature, being made the corresponding statistical analysis where demonstrate the high adsorption percents of the product. On the other hand the optimal absorptive characteristics of the adsorbent were demonstrated and the adsorption capacity, the Breck isotherms and the standard free energy of the process were determined.

Keywords: lead, adsorption, thermodynamics, zeolitoide