

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA ELIMINACIÓN DE IONES MERCÚRICOS CON SILICATO DE ALUMINIO HIDRATADO AMORFO

Julio Omar Prieto García¹, Bernardo Bucki Wasserman², Pedro Julio Villegas Aguilar¹

¹Departamento de Licenciatura en Química. Facultad de Química-Farmacía. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5½, Santa Clara, 54830, CUBA.

Teléfono: 53 42 211825 - Email: pjva@uclv.edu.cu; joprietog@yahoo.com.mx

²Grupo de Estudios sobre Energía (GESE), Unidad Académica Confluencia. UTN. Plaza Huincul, 8318, Neuquén, ARGENTINA. Teléfono: 54 299 4963292 - Email: ingbucki@speedv.com.ar

RESUMEN

El silicato de aluminio amorfo se obtuvo mediante síntesis química convencional y se ha caracterizado químico-físicamente a través de análisis termo-gravimétrico y térmico diferencial, espectroscopía infrarroja cualitativa, difracción de rayos X, asimismo, se determinaron algunos parámetros físicos imprescindibles en la caracterización de un adsorbente. Los estudios cinéticos y termodinámicos de la adsorción de iones mercúricos brindaron resultados satisfactorios los que se ajustaron adecuadamente al Modelo Teórico de Langmuir.

Palabras claves: adsorción - silicato de aluminio - iones mercúricos

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados como: plomo, arsénico, mercurio, cadmio y cromo, dado el daño que pueden producir su ingesta y su alta toxicidad han sido clasificados por la Agencia Norteamericana de Protección Ambiental - Environmental Protection Agency (EPA) -entre las 20 sustancias químicas más peligrosas para la salud humana (Arriagada y col., 2004). Las fuentes más características de efluentes industriales del metal pesado mercurio son:

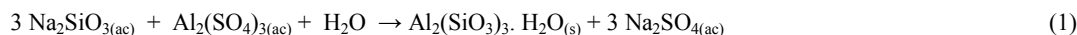
- Procesadoras de Pulpa, fábricas de papel, cartón, molinos de madera;
- Síntesis de productos químicos orgánicos, petroquímicos;
- Producción de álcalis, cloruros y otros productos químicos inorgánicos;
- Fábricas de fertilizantes;
- Fundiciones no ferrosas;

Este metal puede estar disuelto en agua a la forma iónica (cationes hidratados, iones complejos), como complejos moleculares, en forma coloidal, adsorbido en coloides o como metal asociado a material orgánico (Catalán, 1995). Cantidades importantes de mercurio inorgánico en estados de oxidación (I) y (II) pueden llegar a contaminar el agua donde pueden transformarse por microorganismos a la forma de metil-mercurio, que es la forma más tóxica y penetrante, la cual se concentra en la cadena alimentaria acuática (Augusto y col, 2000; Cortés y col, 2000).

El envenenamiento con mercurio inorgánico presenta un cuadro asintomático que van desde los temblores, hasta cambios psicológicos de menor importancia, puede llegar a ocasionar el aborto espontáneo y malformaciones congénitas en mujeres embarazadas, además ocasionar cambios visibles en el desarrollo de niños jóvenes. Su forma orgánica, el metil-mercurio causa daños irreversibles en el cerebro y el sistema nervioso central (Zhang y col., 2005). Varios han sido los reportes de eliminación de metales pesados con adsorbentes, enfocando los estudios aspectos muy específicos de éstos procesos, los que se evalúan fundamentalmente sobre carbones activados, encontrándose pocas referencias sobre la adsorción sobre silicatos. (Curi y col., 2006; Martínez, 2001; Schoroeder y col., 2003; Skodras, 2007) El objetivo principal de este trabajo, es la evaluación preliminar del proceso de adsorción sobre silicato de aluminio como una alternativa de eliminación de estos iones indeseables, determinado los parámetros químico-físicos característicos del proceso estudiado a través de la determinación mediante espectrometría de absorción atómica del comportamiento del adsorbente en función del tiempo y de la concentración durante un tiempo constante.

PARTE EXPERIMENTAL

El silicato de aluminio se obtuvo a partir de la siguiente reacción:



Se empleó como reactivos sulfato de aluminio puro para análisis y metasilicato de sodio de composición óxido de sodio 51%, dióxido de silicio 48% y agua 1%. La concentración máxima de silicato de sodio utilizada fue de 1.2 mol/L lo que respondía a una solución saturada de la misma, esto condiciona que la cantidad de solución de sulfato de aluminio sea menor o igual que la de silicato de sodio. En este caso se tomó 0.9 mol/L como concentración sulfato de aluminio al ser la sustancia limitante por razones económicas. Se empleó una velocidad de agitación de 300 rpm. Se realizaron 3 síntesis con un rendimiento promedio de 88% a 30°C.

El tamaño de partículas empleado se corresponde con la fracción más representativa originada a partir de la síntesis efectuada, y que coincide con los empleados en trabajos similares (Li y col, 2002).

Una de las propiedades físicas del producto evaluadas fue la porosidad, la que es una medida de la rugosidad y la capilaridad de la superficie. Su cálculo resulta complejo por lo que la determinación se realiza vinculándola con la densidad mediante la ecuación de Martin (Heschel y Klose, 1995):

$$P = \left(1 - \frac{d_a}{d_r}\right) 100 \quad (2)$$

donde: P: porosidad (%)
 d_a : densidad aparente
 d_r : densidad real.

La compresibilidad es la propiedad que tienen los polvos de disminuir el volumen que ocupan mediante la acción de una fuerza externa que puede ser vibración, presión o agitación. Dicha propiedad se obtiene por la siguiente ecuación:

$$c = \left(1 - \frac{d_a}{d_{ap}}\right) 100 \quad (3)$$

donde: c : compresibilidad
 d_a : densidad aparente
 d_{ap} : densidad aparente por aprisionamiento.

El producto obtenido se caracterizó mediante difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja cualitativa, análisis térmico diferencial, análisis termo-gravimétrico, así como la determinación de otros parámetros físicos que complementaron su caracterización.

Para la determinación de la concentración adsorbida en el tiempo se usó la expresión que se presenta seguidamente. La concentración de equilibrio se tomó como la concentración de la solución luego de lograda la máxima adsorción posible en un tiempo determinado.

$$C_{ads} = \frac{(C_i - C_s)}{S * m} \quad (4)$$

donde: C_{ads} : es la concentración adsorbida expresada en mg/(l*cm²);
 C_i : es la concentración inicial de la solución expresada en mg/l;
 C_s : es la concentración en el equilibrio, expresada en mg/l;
S: es la superficie específica del adsorbente expresada en cm²/g;
m: es la masa de adsorbente empleada en el estudio expresada en g.

Asimismo, se determinaron las magnitudes características de los procesos de adsorción estudiados, en este sentido se define la capacidad de adsorción en solución (Q_a) de acuerdo con la expresión siguiente:

$$Q_a = \frac{Q * K * C_s}{1 + K C_s} \quad (5)$$

donde: Q_a : es la capacidad de adsorción estática (mg/g);
 C_i : es la concentración inicial del ión estudiado en solución (mg/l);
 C_s : es la concentración en el equilibrio (mg/l);
V: es el volumen de solución (l);
m: es la masa de adsorbente empleada en el experimento (g).

El valor de Q_a también suele determinarse según la expresión siguiente:

$$Q_a = \frac{Q * K * C_s}{1 + K C_s} \quad (6)$$

donde: Q_a : es la capacidad de adsorción estática (mg/g);
 C_s : es la concentración en el equilibrio (mg/l);
K: es una constante (l/mg);
Q: es el peso del adsorbato sobre la monocapa (g de soluto/g de adsorbente (g_s/g_a)).

La expresión 4 suele transformarse para obtener la expresión que se presenta a continuación:

$$\frac{C_s}{Q_a} = \frac{1}{Q * K} + \frac{C_s}{Q} \quad (7)$$

A partir de la expresión (5) pueden determinarse los valores de Q y K que caracterizan los procesos de adsorción en solución estudiados, si se grafica C_s/Q_a vs C_s , se obtiene una recta cuya pendiente se corresponde con el valor de $1/Q$ y el intercepto $1/(Q*K)$.

La determinación de la concentración en disolución de los iones mercúricos se realizó mediante la espectrometría de absorción atómica. Para el estudio cinético se estudió la adsorción de una concentración de 5.21 mol/L en un volumen de 500 mL y una masa de 5g de adsorbente a 30°C, extrayendo alícuotas de 1ml a diferentes intervalos de tiempo, realizando la correspondiente corrección del volumen total de la solución en la medida que éste iba disminuyendo. El estudio termodinámico se realizó contactando volumen de solución 40 mL de diferentes concentraciones de iones mercúricos, puestas en contacto con un gramo del adsorbente a 30°C durante una hora. Una vez concluidos los experimentos se determinó a que modelos teóricos de adsorción y cinéticos respondía el sistema bajo estudio. Ambos estudios se realizaron a un pH aproximadamente constante e igual a 6.0, el que se corresponde con el pH real de los efluentes de una planta industrial que presenta riesgo de verter éstos iones, en este caso una industria electroquímica donde se sintetizan entre otras sustancias hidróxido de sodio con cátodo de mercurio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido de aluminio se determinó por espectrometría de absorción atómica dando $17.57 \pm 0.78\%$. El dióxido de silicio se determinó por gravimetría siendo $60.04 \pm 0.43\%$ así como agua dando $5.99 \pm 0.82\%$. Se hizo necesario determinar el contenido de sodio encontrándose éste por debajo de 0.6% . Se realizaron determinaciones de titanio, fósforo, calcio, hierro, cobre, níquel, magnesio, manganeso, cobalto, galio, molibdeno, bismuto, plata, wolframio, plomo, talio, germanio, arsénico y antimonio. Los resultados de estos análisis permitieron corroborar la composición del compuesto obtenido correspondiéndose éste con la fórmula química: $Al_2(SiO_3)_3 \cdot H_2O$.

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

- **Análisis Infrarrojo Cualitativo:** Se registra la presencia de picos característicos de silicatos en la zona de $514-1480\text{ cm}^{-1}$, los cuales se refieren a los distintos tipos de oscilaciones internas dentro de la red (1057 cm^{-1} y 663 cm^{-1}), bandas de 1630 cm^{-1} y 3448 cm^{-1} , atribuibles al agua estructural.
- **Análisis Termo-gravimétrico y Térmico Diferencial:** Se aprecia la pérdida de agua desde los 80°C hasta 375°C aproximadamente, lo cual es característico de estos productos, perdiéndose alrededor de $9,98 \pm 0.40\%$ de la masa total del producto. Un pico endotérmico a 820°C que se asocia a la descomposición del sulfato de aluminio, acompañado de una notable pérdida de masa.
- **Difracción de Rayos-X:** El patrón de difracción presenta un fondo de radiación difusa que corresponde a las fases no cristalinas presentes en este material. De éste se infiere que el producto presenta una baja cristalinidad.

La caracterización física del producto se presenta en la Tabla 1. Dicha caracterización física responde a un sólido silicático amorfo con agua zeolítica en su estructura. Asimismo, en la Tabla 2 se muestran los resultados del estudio cinético realizado:

Característica física	Valor
Diámetro de partícula (mm)	< 0.192
Densidad aparente (g/cm^3)	0.20
Densidad aparente por aprisionamiento (g/cm^3)	0.48
Densidad picnométrica (g/cm^3)	1.58
Compresibilidad (%)	58
Porosidad (%)	87
Superficie específica (m^2/g)	322

Tabla 1. Características físicas del adsorbente utilizado.

tiempo (min.)	0	1	5	15	30	60	120	180	240	360	480
C_s (mol/l)	5.213	2.969	2.497	1.988	1.284	0.572	0.202	0.051	0.044	0.039	0.013

Tabla 2. Resultados del estudio cinético durante la adsorción de iones mercúricos con silicato de aluminio hidratado amorfo.

Este estudio permitió evaluar satisfactoriamente la eliminación de impurezas metálicas durante la interacción del adsorbente con la solución a diferentes tiempos, realizándose una adecuada cuantificación de las concentraciones de iones en solución a través de espectrometría de absorción atómica. En la Figura 1 que se presenta seguidamente, se ofrece la curva cinética de adsorción resultante del estudio cinético abordado en este trabajo.

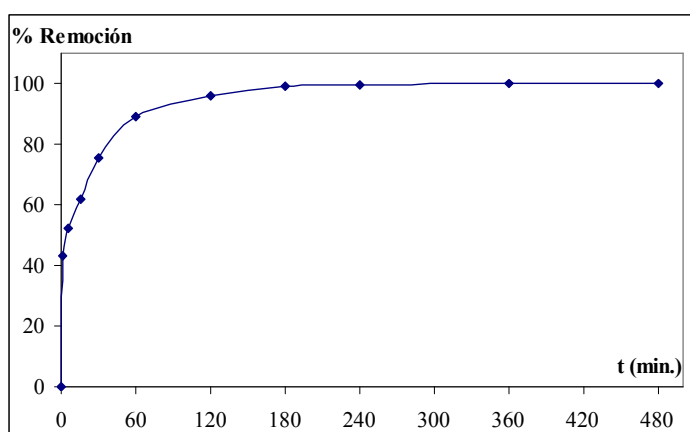


Figura 1. Curva cinética de la adsorción de Hg^{2+} sobre silicato de aluminio hidratado amorfo.

La curva cinética de adsorción correspondiente a la eliminación de iones mercúricos sobre el adsorbente estudiado (Figura 1), muestra que en apenas una hora prácticamente el 90% del contaminante es removido, lo que indica la efectividad del adsorbente en el proceso evaluado. Asimismo, en la Figura 2 se aprecian los resultados del estudio termodinámico.

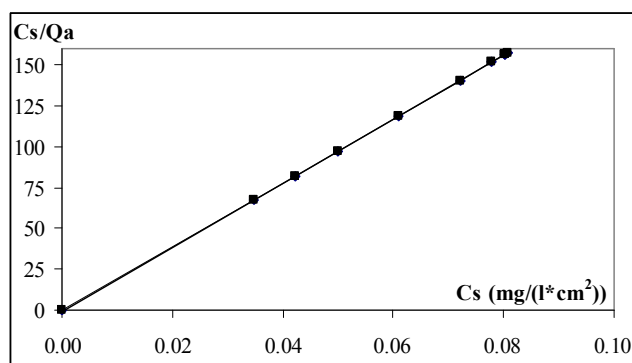


Figura 2. Gráfico de Cs/Qa vs Cs correspondiente a la adsorción de Hg^{2+} sobre silicato de aluminio hidratado amorfo

De la Figura 2 se deduce una concordancia total al modelo de Langmuir, el que teóricamente considera una superficie energéticamente homogénea, ya que al graficar la relación Cs/Qa vs Cs se obtiene una línea recta siendo el valor de $R^2=0.9985$ y cuya expresión es la siguiente:

$$y = 1952.3x - 0.4675 \quad (8)$$

De la expresión (6) se obtienen los valores de Q y K, resultando éstos: $Q=5.12 \cdot 10^{-4}$ g/g_a y $K=4176$ l/mg

CONCLUSIONES

- 1- El silicato de aluminio monohidratado obtenido en las condiciones de síntesis descritas presenta parámetros de densidades, superficie específica, compresibilidad y porosidad dentro de los límites de los sólidos amorfos silicáticos.
- 2- El estudio cinético demuestra una rápida adsorción de los iones mercurícos en las condiciones experimentales empleadas.
- 3- El estudio termodinámico brindó una respuesta adecuada al Modelo Teórico de Langmuir, para la cual se determinaron los parámetros característicos.

REFERENCIAS

- Arriagada, R.; García, R.; Cid, R. (2004) Retención de Hg (II) y Cr (VI) en carbones activados de origen lignocelulósico". *Informe de Investigaciones*. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción. Chile.
- Augusto, A.C., Rodríguez Fuentes G. y Ávila García P. (2000) Catalizadores y adsorbentes Iberoamericanos para la remoción de los metales pesados de efluentes industriales, Memorias CYTED, p. 147.
- Catalán, J. L. (1997) *Depuradores: bases científicas*, Editorial Bellisco, Madrid.
- Cortés, Nodarse I., Rodríguez G. Fuentes y Ávila García P. (2000) Catalizadores y adsorbentes Iberoamericanos para la remoción de los metales pesados de efluentes industriales, Memorias CYTED, p. 1.
- Curi, A.; Wilmer, J. V.; Granda, H.; Lima, M.; Sousa, W. T. (2006) Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. *Información Tecnológica* (ISSN: 0718-0764), 17, 6, pp. 111-118.
- Heschel W.; Klose, E. "On the Suitability of Agricultural By-product for the Manufacture of Granular Activated Carbon". *Fuel*, 74, 12, 1787-1791 (1995).
- Li, Z.; Sun, X.; Luo, J.; Hwang, J. Y.; Crittenden, J. C. (2002) Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption: II. Adsorption Isotherms and Mechanisms. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 1, 2, pp. 79-96.
- Martínez-Tarazona, M. R.; Tascón, J. M. D.; López Antón, M. A. (2001) Adsorción de mercurio presente en los gases emitidos en la combustión y gasificación de carbón, utilizando carbones activos. *Memorias de la VI Reunión del Grupo Español del Carbón* (ISBN 84-7723-452-3), pp. 87-88.
- Schoroeder, K.; Schoffstall, M.; Kim, A. (2003) Adsorption of Mercury on to Fly Ash. *Proceeding of the International Symposium of ash Utilization*, Pittsburg, United States, October, 20-22.
- Skodras G.; Diamantopoulou, Ir.; Sakellaropoulos, G. P. (2007) Role of activated carbon structural properties and surface chemistry in mercury adsorption. *Desalination*, 210, 1-3, pp. 281-286.
- Zhang, F-S.; Nriagu, J. O.; Itoh, H. (2005) Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge", *Water Research*, 39, 2-3, pp. 389-395.

PRELIMINARY STUDY OF MERCURIC IONS ELIMINATION WITH DE ALUMINUM SILICATE HYDRATED AMORPHOUS

ABSTRACT

The amorphous aluminum silicate was obtained by conventional chemical synthesis and it was characterized by different chemical-physical analysis like: thermal-gravimetric and differential thermal analysis, qualitative infrared spectroscopic, X rays diffraction and some, also some important physical parameters in the characterization of an adsorbent were determined. The kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of mercurial ions give satisfactory results that were appropriately adjusted to the Langmuir Theoretical Model.

Keywords: adsorption - aluminum silicate - mercurial ions.