

SORCIÓN DE IONES NÍQUEL²⁺ CON DIOXIDO DE SILICIO HIDRATADO.

J. O. Prieto García¹, B. Bucki Wasserman², Daimel Castillo Gonzalez¹, Reisel Millan Cabrera¹ y Ángel Mollineda Trujillo¹

¹Departamento de Lic. Química, Fac. Química - Farmacia, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 273173 - Fax: (+53) 42 281608 - email: omarpg@uclv.edu.cu

²GESE, Facultad Regional de Neuquén, Universidad Tecnológica Nacional, Plaza Huinca, 8318, Neuquén, Argentina. Teléfono: (+54) 299 4963292 – Fax: (+54) 299 4960510 - Email: ingbucki@fibertel.com.ar

RESUMEN

Se estudia el proceso de sorción de iones Ni (II) en dióxido de silicio hidratado. Se escoge una fracción de tamaño de partícula (0.125 mm de diámetro) a las cuales se le determinan la densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, densidad verdadera, compresibilidad, porosidad, factor de forma, superficie específica y volumen de poro. El proceso de sorción se estudia desde el punto de vista cinético obteniéndose resultados adecuados para el modelo empírico de la Brooy con un coeficiente de correlación lineal superior a 0.9000. El estudio termodinámico muestra un comportamiento ajustable a la isoterma de Toth.

Palabras claves: Sorción, dióxido de silicio, cinética, modelo de Toth

INTRODUCCION

El silicio es un metaloide de número atómico 14 y masa atómica 28.09. En cuanto a sus propiedades químicas se asemeja al carbono, siendo los dos elementos del grupo 14 del sistema periódico. Es el segundo elemento en abundancia en la corteza terrestre.

El silicio es cuadrivalente, ardiendo en atmósfera de oxígeno formando óxidos, reacciona con los halógenos formando halogenuros reaccionado además con el nitrógeno, azufre, hidrógeno, carbono y metales.

El dióxido de silicio es el único de sus óxidos que se conocen en estado sólido, aunque se reconoce la existencia del monóxido de silicio, es el anhídrido de una serie de ácidos silícicos. Es un material con una elevada temperatura de fusión y se presenta en la corteza terrestre en tres variedades cristalinas: cristobalita, tridimita y cuarzo siendo esta última la más estable. Todas las modificaciones son materiales poliméricos tridimensionales a los que cada átomo de silicio se encuentra enlazado a cuatro átomos de oxígeno en forma de tetraedro con una elevada energía de enlace.

El cuarzo es la variedad cristalina más estable a temperaturas inferiores a 870 °C y presenta propiedades ópticas que hacen rotar el plan de la luz polarizada.

Se obtiene por acción de los ácidos sobre los silicatos solubles y deshidratando el producto así obtenido.

Es extraordinariamente estable desde el punto de vista químico, no reacciona con el hidrógeno o los halógenos excepto el fluor con el que forma un complejo soluble.

El dióxido de silicio se utiliza en artículos de adorno, aparatos ópticos, cojinetes, equipos de laboratorio, en dispositivos radiotécnicos.

Si mezclamos dióxido de silicio con cualquier solución salina de metales pesados, se obtiene un precipitado del respectivo metal pesado, los que se caracterizan por el elevado contenido de agua de adsorción, los cuales pueden ser usados como mallas moleculares, adsorbentes, así como procesos catalíticos. (Shriver, Atkins, Langford, 2000).

MATERIALES Y METODOS

El estudio está dirigido a comprobar las propiedades que tiene el dióxido de silicio para retener los iones de níquel (II). Fundamento de la síntesis y diseño experimental

El objetivo del diseño experimental de la síntesis es determinar si los factores definidos, en este caso las concentraciones de los reaccionantes X_1 y X_2 influyen en la masa final R obtenida ya sea de forma independiente determinada por los coeficientes b y c , si influyen las interacciones de ambos verificado por la existencia del coeficiente z o no influyen definido por el termino independiente a :

$$R = a + bX_1 + cX_2 + zX_1X_2 \quad (1)$$

Esta síntesis se realiza basada en un diseño experimental de 2^2 , de cuatro niveles analizando los resultados en el programa Design Expert 5.0.7.

La síntesis del dióxido de silicio se basa en la reacción del silicato de sodio con ácido clorhídrico a 25°C, donde se obtiene un precipitado blanco de dióxido de silicio hidratado.



Se añade ácido clorhídrico en exceso sobre el silicato de sodio para lograr la precipitación completa del dióxido de silicio. Posteriormente se filtra y se lava con abundante agua destilada el dióxido de silicio hasta lograr un pH=7 y que no se forme precipitado de cloruro de plata en las aguas madres. El producto se seca hasta peso constante.

Caracterización parcial del dióxido de silicio

Una vez obtenido se realiza una caracterización parcial del material y se establecieron las propiedades siguientes utilizando los parámetros estadísticos de media, varianza, desviación estándar e intervalo de confianza.

Densidad real
 Densidad aparente
 Densidad granular
 Porosidad
 Compresibilidad
 Velocidad de Flujo
 Factor de forma
 Superficie específica
 Volumen de poro
 Resistencia química

Estudio cinético y termodinámico del proceso de adsorción

Posteriormente se realiza un estudio cinético del proceso de adsorción de iones níquel dirigido a determinar la capacidad del intercambiador en el tiempo para adsorber el ion níquel (II) y un estudio termodinámico dirigido a comprobar la posibilidad que tienen el sorbente para retener los iones de níquel (II) donde se utiliza la espectrofotometría de absorción atómica para la determinación del ion en solución. Se realizaron tres replicas en cada experimento, se utilizaron las medias para la confección de las curvas y se ajustaron con coeficiente de correlación lineal.

Modelos cinéticos (Alkan, Demirbas, Dogan, Arslan, 2006)

Los modelos evaluados en este trabajo se describen a continuación:

Modelo de primer orden:

$$V = k_1 C - k_2 q$$

Modelo de segundo orden:

$$dq/dt = K_2 (q_c - q_t)^2$$

Modelo de Fleming:

$$q = k_6 C_o t^n$$

Modelo de La Brooy:

$$q = k_7 C t^n$$

Modelo de Lagergreen:

$$\text{Log}(q^+ - q) = \text{Log}(q^+) - \frac{K_{ads} t}{2.303}$$

Donde:

V: Velocidad de adsorción (mg / s·L).

C: Concentración en solución (mg / L).

q: Masa del adsorbato en la ceniza (mg / g.).

t: Tiempo transcurrido desde el inicio de la experiencia (s).

Co: concentración inicial en solución (mg / L).

q⁺: Carga máxima de la ceniza. (mg / g.)

k₁...k₇, K, n, K_{ads}: son constantes características.

Modelos termodinámicos (Rodríguez,)

Por el método estático se pueden obtener las isotermas de adsorción de cada uno de los adsorbatos y del adsorbente con relativa facilidad. Para esto, se agitan volúmenes conocidos (V) de soluciones de concentración también conocida (Ci) de cada solución con una masa del adsorbente (m) durante un tiempo obtenido a partir del estudio cinético. Transcurrido este tiempo, se separa el adsorbente y se determina la concentración del reactivo en la solución. Se calcula la capacidad de adsorción (q) a través de::

$$q = (C_0 - C_i) \cdot V / m \quad (3)$$

donde Ci es la concentración del reactivo en la solución después de alcanzado el equilibrio

Isoterma de Langmuir.

El modelo describe en forma cuantitativa la cantidad de iones adsorbidos sobre una superficie. El modelo se clasifica por su aplicación en la adsorción localizada de recubrimiento de monocapa, tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

Todos los sitios del sólido tienen la misma actividad para la adsorción.

No hay interacción entre las moléculas o iones adsorbidas.

Toda la adsorción se presenta por medio del mismo mecanismo y cada complejo del adsorbente tiene la misma estructura.

El grado de adsorción, es no más de una capa monomolecular sobre la superficie.

qe: captación de equilibrio para el adsorbente, g de soluto/g sólido.

Q: peso del adsorbato para la cobertura de monocapa completa, g de soluto/g de sólido.

Ce: concentración de soluto en la fase del fluido en equilibrio con la concentración de adsorbato sobre la superficie, mol/cm³.

K': constante, cm³/mol.

Linealizando la expresión anterior obtenemos:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{QK'} + \frac{C_e}{Q} \quad (4)$$

Isoterma de Freundlich.

Esta isoterma describe una distribución logarítmica de los sitios de adsorción. Se expresa de la siguiente forma:

$$q = K(C)^{1/n} \quad (5)$$

en la que:

q: captación de adsorbato por unidad de peso de adsorbente.

C: concentración de equilibrio del adsorbato correspondiente a q.

K: constante para el sistema adsorbato-adsorbente.

n: otra constante que se restringe a valores mayores que la unidad.

El modelo se expresa en forma logarítmica:

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (6)$$

Dado que la ecuación es lineal, una gráfica del $\log q$ vs $\log C$ dará una línea recta con una pendiente $1/n$ y una ordenada al origen igual a $\log K$, siempre que los datos ajusten al modelo. Se admite una distribución logarítmica de sitios activos cuando no existen interacciones apreciables entre las moléculas del adsorbato.

Modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

El modelo incluye las consideraciones básicas de la ecuación de Langmuir con las excepciones de que ocurrirá la adsorción en multicapas y que el calor de adsorción será diferente para la primera capa en comparación con las capas subsecuentes. El calor de adsorción de esas capas es igual al calor latente de condensación del adsorbato líquido. Aunque el modelo no permite la interacción lateral entre las moléculas, es necesaria la interacción lateral entre la capa adsorbida y la fase gaseosa para lograr la cobertura de multicapas. La ecuación de BET se puede expresar de la forma siguiente:

$$\frac{C_e}{q(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{(K-1)}{q_m} \cdot \frac{C_e}{C_0} \quad (7)$$

Donde:

Ce: concentración en el equilibrio del adsorbato.

C0: concentración inicial del adsorbato.

q: captación de adsorbato por unidad de peso de adsorbente.

q_m : captación máxima de adsorbato por unidad de peso de adsorbente.

K : constante de la ecuación.

Esta explicación se ajusta con buenos resultados a disoluciones diluidas donde se considera un comportamiento gaseoso.

Modelo de Toth.

El modelo de Toth presenta gran semejanza al modelo de Langmuir, pero el primero toma en cuenta los procesos de heterogeneidad de la interfase líquido-sólido. La isoterma de Toth está definida como:

$$q = \frac{q_m C}{\left[\frac{1}{K_m} + C^n \right]^{\frac{1}{n}}} \tag{8}$$

Los parámetros de la isoterma se consideraron dependientes de la temperatura, es decir:

$$K = e^{\left[\frac{\Delta S}{T} - \frac{\Delta H}{RT} \right]} \tag{9}$$

$$T = T_0 + \alpha \left[1 - \frac{T_0}{T} \right] \tag{10}$$

donde

q_c : la cantidad adsorbida expresada en mg/ g.

C_e : la concentración del soluto en cuestión en el equilibrio expresada en mg/L.

Los parámetros de la isoterma son los siguientes: (q_0, K, H, T_0, α).

Isoterma de Dubinin:

En el caso del modelo de Dubinin se considera una condensación de los vapores del gas en los poros del adsorbente. La isoterma de Dubinin se representa por:

$$\ln q = \ln q_{\max} - \beta E^2 \tag{11}$$

q : la cantidad adsorbida expresada en mg/ g.

q_{\max} : la cantidad máxima adsorbida en mg/ g.

β : coeficiente de actividad relativa a la cantidad de energía de adsorción en mol²/J².

E : potencial de Polanyi en J/mol.

Donde $E = RT \ln [1 + 1/C_e]$ (12)

PARTE EXPERIMENTAL

Diseño experimental de la síntesis.

Para la síntesis se realiza un diseño experimental de 2² donde se toman como variables las concentraciones de ácido clorhídrico y metasilicato de sodio cuyas concentraciones máximas y mínimas se muestran a continuación.

Variables	Máximo	Mínimo
C(HCl) mol/L	11.64	5.82
C(SiO ₂) mol/L	7.5	3.75

Tabla 1: Concentraciones de solución trabajadas.

Empleando estos datos se confecciona la matriz siguiente:

Experimento	Concentración SiO ₂	Concentración HCl
1	+	+
2	-	+
3	+	-
4	-	-

Tabla 2: Matriz de diseño

Donde se representan los factores que corresponden a las concentraciones de cada reactivo y los niveles de la matriz. El signo positivo representa las concentraciones máximas de cada factor y el signo negativo las mínimas concentraciones. Realicé tres replicas del experimento, llegando a un total de 12 experimentos.

Se emplea como reactivos ácido clorhídrico con una composición de 36% en masa que se corresponde con una densidad de 1.18 g/cm³ y una concentración de 11.64 mol/L y silicato de sodio de composición óxido de sodio 12 %, dióxido de silicio 30 % y agua 58 % con una concentración de 7.5 mol de dióxido de silicio/L.

Parámetros químicos y físicos determinados.

Se utiliza el producto obtenido en la síntesis tamizado con un tamaño de partícula de 0.125 mm y se le determina un conjunto de parámetros con el objetivo de hacer una caracterización parcial del material densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, densidad verdadera, compresibilidad, porosidad, factor de forma, superficie específica y volumen de poro. Se le realizan pruebas de resistencia química la cual se comprueba poniendo en contacto una determinada masa de dióxido de silicio durante un espacio de tiempo con las soluciones mostradas en la tabla 3 en una relación de 1:5 de relación masa de material volumen de solución de reactivo y verificamos su efecto a través de la variación de masa experimentada.

Reactivo	Concentración	Tiempo
HCl (mol/L)	0.1287	10 min
NaCl (mol/L)	0.0085	10 min
NaOH (mol/L)	0.0050	10 min
HCl (%)	30	24 h
NaClO (%)	7-10	10 min

Tabla 3: Reactivos utilizados en la resistencia química.

Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de iones níquel (II) en dióxido de silicio.

Metodología para el estudio cinético.

Para este estudio se prepara una solución de nitrato de níquel de concentración 1000 mg/L. Se mide la adsorción en 30 minutos con intervalos de 60 segundos, determinadas las cantidades mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Metodología para el estudio termodinámico.

Para la realización del estudio termodinámico se prepararan 5 soluciones de ion (50 mililitros) de diferentes concentraciones, determinadas por espectrofotometría de absorción atómica. Luego se ponen en contacto con 1 gramos aproximadamente del material utilizado como sorbente, por espacio de tiempo de 10 min para que ocurriera el proceso de adsorción, a la temperatura de 25 °C Posteriormente se separaran por filtración y se determina la concentración de equilibrio. Se aplican los modelos de las isothermas de Langmuir, Freundlich, BET, Dubinin y Toth.

RESULTADOS Y DISCUSION

Síntesis y diseño experimental

Una vez realizada la síntesis de la forma especificada, los resultados correspondientes a las masas obtenidas se muestran a continuación:

Concentración SiO ₂ (mol/L)	Concentración HCl (mol/L)	Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)
+	+	3.800	4.021	4.912
-	+	2.010	1.901	2.332
+	-	3.805	3.512	3.431
-	-	0.543	0.602	0.814

Tabla 4: Resultados de la síntesis.

En la que se muestran las concentraciones máximas y mínimas de cada reactivo en cada una de las replicas de la síntesis. Los resultados referentes a las masas obtenidas se procesaron en el programa Design Expert 5.0.7. y se obtuvo para la función respuesta R los resultados: 3.62, 3.52 y 3.11 para la primera, segunda y tercera replica respectivamente. De lo cual podemos inferir que la masa obtenida no depende de las concentraciones utilizadas, lo cual evidencia la presencia de otros factores e interacciones no determinados.

Parámetros químicos y físicos determinados.

El producto obtenido presenta los siguientes parámetros físicos:

Parámetros	
Densidad aparente	0.14 g/mL
Densidad granular o aparente por aprisionamiento	0.28 g/mL
Densidad real	1.55 g/mL
Porosidad	98.11 %
Compresibilidad	51.06 %
Velocidad de flujo	0
Factor de forma	0.22
Superficie específica	321 m ² /g
Volumen de poro	0.0051 m ³ /g

Tabla 5: Parámetros físicos del dióxido de silicio

Resistencia Química.

Al analizar la variación de la masa en los experimentos desarrollados para evaluar la resistencia química no se observa una disminución de la masa de dióxido de silicio utilizado por lo que podemos concluir que prácticamente no actúan sobre él los medios corrosivos utilizados.

Estudio Cinético

El estudio cinético del proceso de adsorción revela que la variación de la concentración con respecto al tiempo puede expresarse por una ecuación polinomial de orden superior:

$$C = 1E-07t^6 - 1E-05t^5 + 0.0005t^4 - 0.0105t^3 + 0.1138t^2 - 0.6442t + 1.8097 \quad (13)$$

para $R^2 = 0.9897$

Al aplicar los diferentes modelos cinéticos:

Adsorbato	Modelo	Ecuación	R ²
Iones níquel (25 °C)	Segundo Orden	$y = 30.685x + 175.82$	0.7988
	Fleming	$y = 0.0116x - 1.7865$	0.8927
	Lagergreen	$y = -0.0002x - 3.1908$	0.0723
	La Brooy	$y = 1.7067x - 2.6334$	0.9287

Tabla 6: Modelos cinéticos del proceso de adsorción.

Tenemos que los resultados se ajustan al modelo de La Brooy con un coeficiente de correlación lineal

Estudio Termodinámico

En la tabla se muestran las medias de los resultados obtenidos experimentalmente para cada una de las determinaciones realizadas así como las medias de los valores finales de concentración determinados analíticamente, las masas de adsorbente utilizadas y las capacidades de absorción de cada experimento.

Experimentos	1	2	3	4	5
Co(g/L)	1	0.5	0.25	0.125	0.0625
C.f(g/L)	0.7134	0.3326	0.2187	0.0374	0.0096
M(SiO ₂)	0.1001	0.1000	0.1002	0.1001	0.1003
Q(g/g)	0.1433	0.0836	0.01560	0.0438	0.0264

Tabla 7: Resultados experimentales del estudio termodinámico

Con los datos anteriores se calcularon una serie de parámetros con los que se comprobó el ajuste a los modelos termodinámicos antes descritos.

La tabla 8 muestra las ecuaciones ajustadas para los diferentes modelos termodinámicos probados en este trabajo, con su respectiva ecuación de la recta y coeficiente de correlación, donde se puede apreciar los elevados coeficientes de correlación para el modelo de Toth para n igual 1, 2 y 3.

Adsorbato	Modelo	Ecuación	R ²	
Iones Níquel(25°C)	Freundlich	$y = 212.72x - 3.0391$	0.8935	
	Langmuir	$y = 1.4014x + 0.0124$	0.4223	
	Dubinin	$y = -1E-08x + 0.7181$	0.8938	
	Toth	n=1	$y = 0.0046x + 4.8907$	0.9435
		n=2	$y = 3E-05x + 67.359$	0.9696
n=3		$y = 1E-07x + 1043.7$	0.9892	

Tabla 8: Modelos termodinámicos del proceso de adsorción.

Basados en el coeficiente de correlación podemos inferir que el proceso de adsorción se ajusta al modelo de Toth, expresión de la influencia de la heterogeneidad de la interfase líquido-sólido

CONCLUSIONES

El proceso de adsorción de iones níquel (II) en dióxido de silicio que ocurre en un medio acuoso se corresponde con el modelo cinético de La Brooy con un coeficiente de correlación lineal superior a 0.9000 y un tiempo de adsorción de un minuto.

Desde el punto de vista termodinámico la adsorción de iones níquel (II) se ajusta a modelo de Toth para n igual 1, 2 y 3 con elevados coeficientes de correlación.

REFERENCIAS

SHRIVER D.F., ATKINS P.W., LANGFORD C.H. Inorganic Chemistry. Oxford University Press (E.U.A) 2000

ALKAN, M.; DEMIRBAS, O.; DOGAN, M.; ARSLAN, O.; Surface properties of bovine serum albumin – adsorbent oxides: adsorption, adsorption kinetics and electrokinetic properties; Microporous and Mesoporous Materials, 2006, v.96, p.331-340.

RODRIGUEZ REINOSO FRANCISCO. Descontaminación ambiental mediante adsorbentes. Red temática V.F. Red Iberoamericana de adsorbentes para la protección ambiental. ISBN 84-96023-37-0

ABSTRACT

The present is a study of the process of sorption of ions Ni⁺² with hydrated silicon dioxide. We select a fraction of particle size, in this case, 0,125 mm diameter for which we determine first his density, bulk density by imprisonment, true density, compressibility, porosity, shape factor, specific surface and pore volume. The sorption process was studied from the kinetic viewpoint obtaining the adequate results for the empirical model of Brooy with a linear correlation coefficient greater than 0.9000. The thermodynamic studies shows a good behaviour with the Toth's isotherm.

Keywords: Sorption, silicon dioxide, kinetics, Toth's model.