

# Trabajo de Diploma



*Título: "El silicato de aluminio amorfo hidratado y su uso como sorbente de metales tóxicos".*

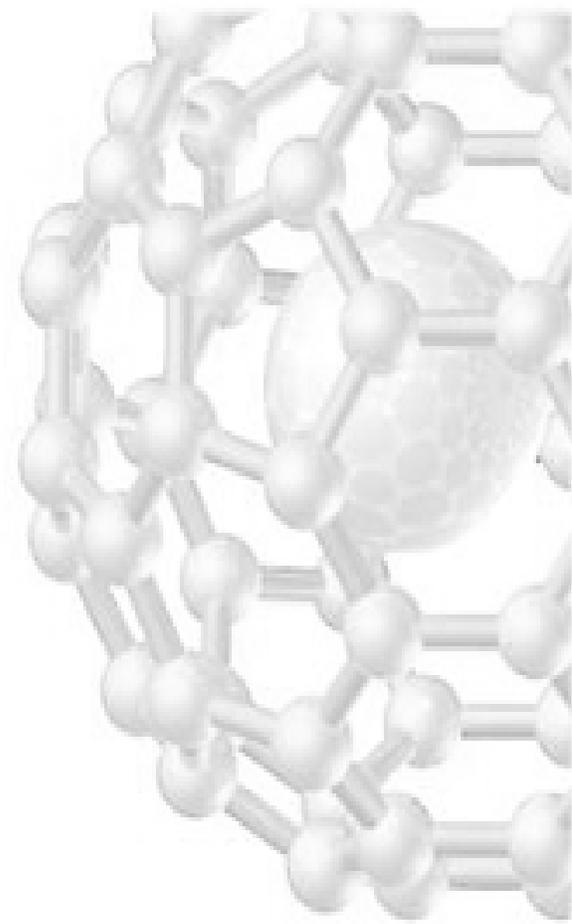
*Autor: Manuel Alejandro Treto Suárez.*

*Tutor: Dr. Julio Omar Prieto García*

Santa Clara

*"Año del 50 Aniversario del Triunfo de la Revolución".*

2008 - 2009

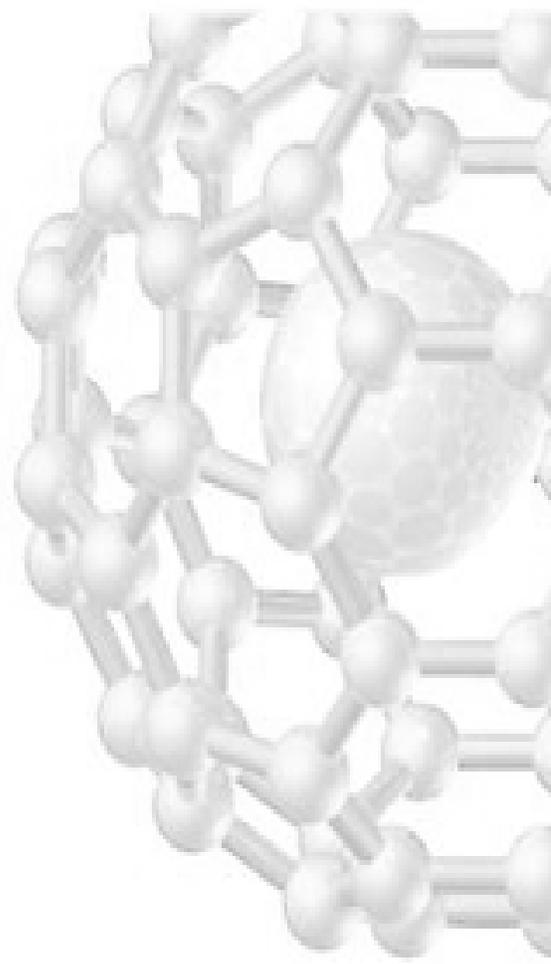


*Pensamiento*

*A todos nos desvela algún recuerdo,  
nos hunde en un silencio sin estrella,  
mas al final llegamos al acuerdo*

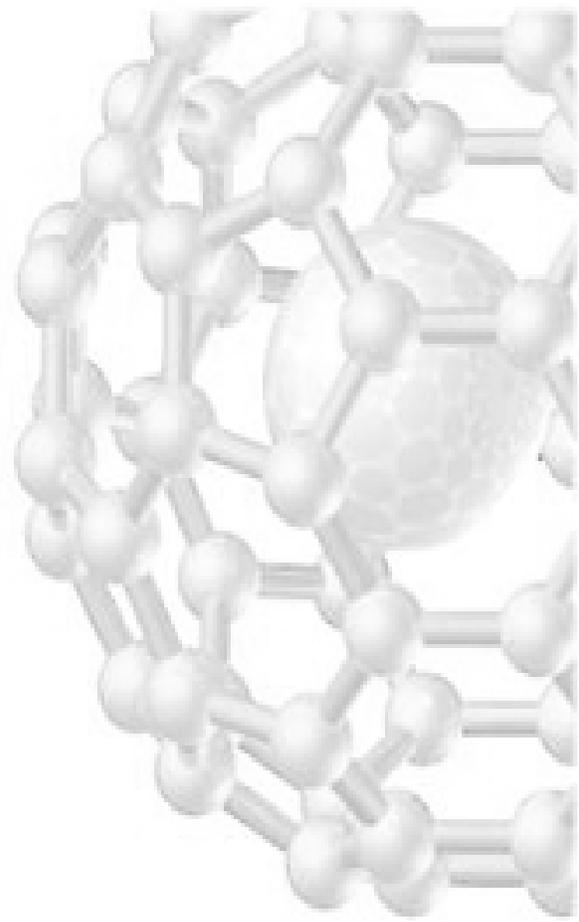
*de que hay que caminar, estar al día  
y salir a encontrar las cosas bellas  
que no hemos descubierto todavía.*

*Antonio Guerrero (1999)*



# *Dedicatória*

A mis padres  
A hermana y sobrino  
A mis tíos



*Agradecimientos*

*“Agradecer es un gusto”*  
*José Martí*

*A mi tutor Dr. Julio Omar Prieto García por la orientación, apoyo y acertados consejos.*

*Agradecimiento para Ángel Mollineda Trujillo por su valiosa colaboración.*

*Gracias a todo aquel que ha contribuido con mi formación personal y profesional.*

*A los que me demostraron que los grupos pueden convertirse en colectivo:*

*Lisdelys Gonzalez Rodríguez*

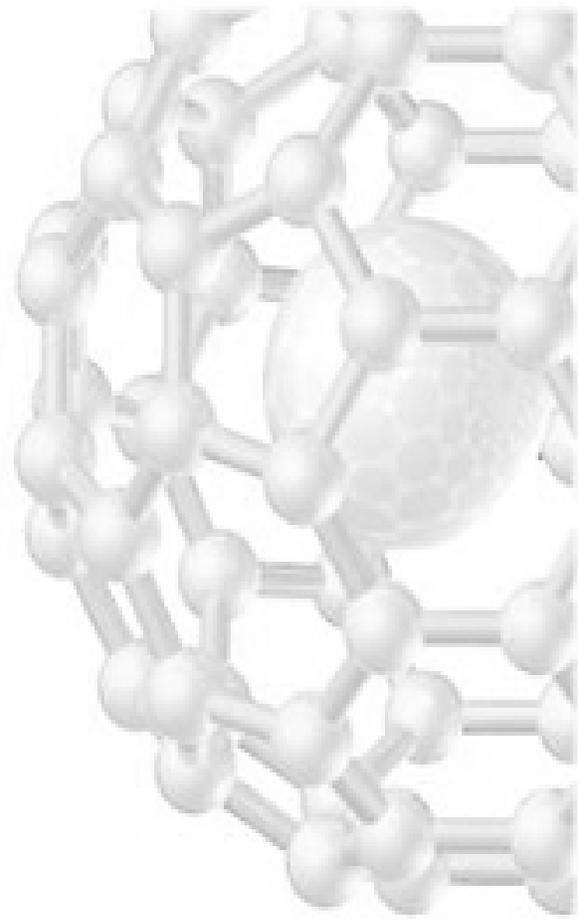
*Yoslainy Echevarría Valdéz*

*Oscar Martínez Santiago*

*Reinier Tumbarell Silva*

*Luis Peralta González*

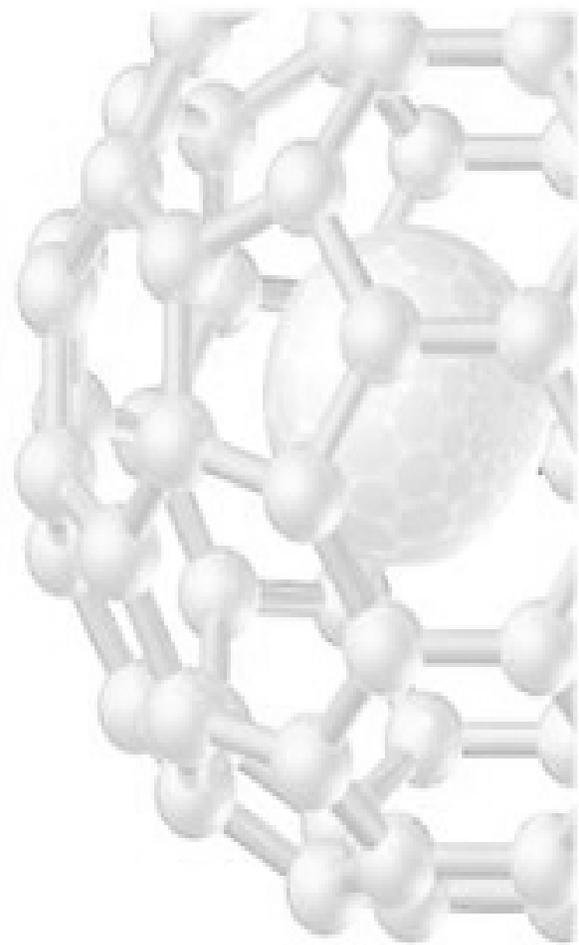
*Yoan Hidalgo Rosa*



# *Resumen*

## **Resumen**

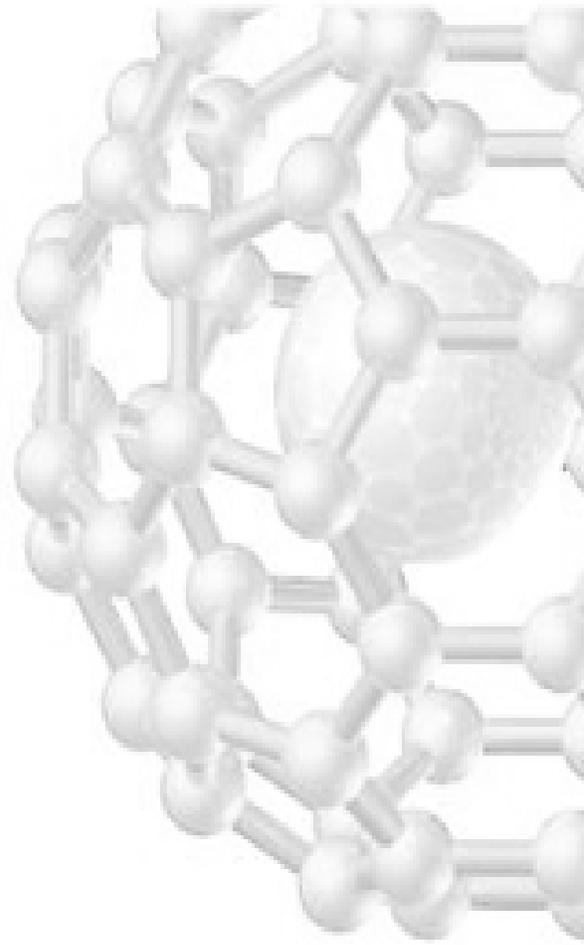
Se desarrolla un estudio cinético y termodinámico de la sorción de iones pesados de elevada toxicidad (Ni (II), Cu (II), Co (II),  $\text{UO}_2^{2+}$ , Cd (II), Hg (II), Pb (II) y Zn (II)) en soluciones acuosas con silicato de aluminio amorfo hidratado como sorbente, el cual se obtiene de forma sintética. El estudio del diseño de la síntesis, muestra la no dependencia a las variables bajo estudio en las condiciones de trabajo. Se efectúa un análisis parcial físico y químico para su caracterización. Se realiza el análisis térmico, análisis infrarrojo cualitativo y de difracción de rayos X. Se determina la densidad real, densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, compresibilidad, porosidad, velocidad de flujo, tortuosidad, radio medio de poro, el volumen de poro, superficie específica y coeficiente de difusión. Estos parámetros reflejan un compuesto de fórmula química ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), de baja densidad, elevada porosidad, baja cristalinidad, muy resistente químicamente, de gran área superficial y con una capacidad de intercambio iónico aparente de un 99.99 %. En el estudio cinético se evalúa los resultados por los modelos de Elovich, difusión intrapartícula pseudo primero y pseudo segundo orden. En este estudio se aprecia un comportamiento fundamentalmente de pseudo primero y pseudo segundo orden a excepción del uranilo que se ajusta a Elovich, siendo este modelo una respuesta a una quimisorción, mientras que los demás iones presentan una adsorción preponderantemente física donde en más de un 50 % de estos, la difusión intrapartícula es un aspecto a tener en cuenta. El estudio termodinámicos se realiza por los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich, Langmuir-Freundlich, Combinada, Temkin, Radke-Prausnitz, Dubinin-Raduskevich, BET y Toth. Este estudio muestra un comportamiento aplicable generalmente a Langmuir, Langmuir-Freundlich y Toth siendo por tanto preferentemente una sorción con formación de una capa sobre una superficie heterogénea a excepción del níquel que se ajusta al modelo de BET el cual es aplicable a la formación de multicapas. Se determina la efectividad y el % de adsorción, siendo muy buen adsorbente del uranilo el cual presenta una efectividad de un 97 % y un % de adsorción del 99 %. Para el caso del cadmio y el Zinc presenta una efectividad y un % de sorción del 79 %, para el cobre y el cobalto un 72 %, para el níquel un 64 %, para el mercurio y el plomo 58 y 48 % respectivamente.



# *Abstract*

## **Abstract**

A kinetic and thermodynamic study of the sorption of heavy ions of high toxicity is developed (Neptunium (II), Cu (II), Co (II),  $UO_2^{2+}$ , Cd (II), Hg (II), Pb (II) and Zn (II)) in watery solutions with silicate of amorphous aluminum moisturized as sorbent, which is obtained in a synthetic way. The study of the design of the synthesis shows the non-dependence to the variables low study under the work conditions. It is made a physical partial analysis and chemist for their characterization. It is realized out the thermal analysis, qualitative infrared analysis and of diffraction of rays X. The real density, apparent density, apparent density is determined by imprisonment, compressibility, porosity, speed of flow, tortuosity, half radius of pore, the pore volume, specific surface and diffusion coefficient. These parameters reflect a made up of chemical formula ( $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$ ), of low density, high porosity, low crystallinity, very resistant chemically, of great superficial area and with a capacity of apparent ionic exchange of 99.99%. In the kinetic study it is evaluated the results by the models of Elovich, diffusion intraparticle pseudo first and pseudo second order. In this study a behavior is appreciated fundamentally from pseudo first and pseudo second order to exception of the uranium that is adjusted Elovich, being this model an answer to a quimisorption, while the other ions present an adsorption preponderantly physics where in more than 50% of these, the diffusion intraparticle an aspect to keep in mind is. The thermodynamic study for the models of Langmuir, Freundlich, Redlich, Langmuir-Freundlich, Combined, Temkin, Radke-Prausnitz, Dubinin-Raduskevich, BET and Toth. This study generally shows an applicable behavior to Langmuir, Langmuir-Freundlich and Toth being therefore preferably a sorption with formation of a layer on a heterogeneous surface to exception of the nickel that is adjusted to the pattern of BET, which is applicable to the multilayer formation. It is determined the effectiveness and the % of adsorption, being very good adsorbent of the uranium which presents an effectiveness of 97% and a % of adsorption of 99%. For the case of the cadmium and the Zinc presents an effectiveness and a % of sorption of 79%, for the copper and the cobalt 72%, for the nickel 64%, for the mercury and the lead 58 and 48% respectively.



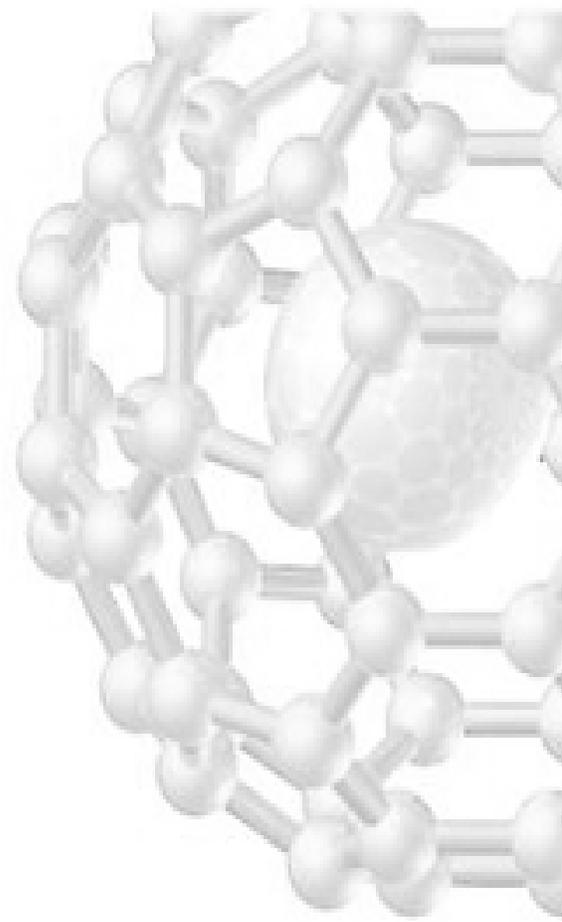
# *Índice*

**Índice**

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
Capitulo 1 Revisión bibliográfica	4
1.1 Los silicatos como grupo químico	4
1.2 Silicatos amorfos generalidades	5
1.3 Métodos de caracterización de los silicatos	6
1.4 Obtención a nivel de laboratorio de productos de base silícica	8
1.5 Adsorción. Generalidades	9
1.6 Modelos cinéticos de adsorción	10
1.6.1 Elovisch	10
1.6.2 Pseudo primer orden	11
1.6.3 Pseudo segundo orden	11
1.6.4 Difusión intrapartícula	12
1.7. Modelos isotérmicos de adsorción	12
1.7.1. Isoterma de Langmuir	12
1.7.2. Isoterma de Freundlich	15
1.7.3. Isoterma de Toth	15
1.7.4. Isoterma de Temkin	16
1.8. Otros modelos termodinámicos	17
1.8.1.Radke- Pravsnitz	17
1.8.2. Combinada	17
1.8.3. Dubinin-Raduskevich	18
1.8.4. Langmuir-Freundlich	18
1.8.5. Redlich	19
1.9. Modelos de adsorción en multicapas	19
1.10. Toxicología de los metales en estudio	20
1.10.1 Zinc (Zn)	20
1.10.2 Níquel (Ni)	21
1.10.3 Cobre (Cu)	21

1.10.4. Mercurio (Hg)	22
1.10.5. Cadmio (Cd)	23
1.10.6. Plomo (Pb)	25
1.10.7. Uranio	26
1.10.8. Cobalto (Co)	27
1.11. Conclusiones parciales	28
2 Capitulo 2. Materiales y métodos	30
2.1 Equipos y utensilios	30
2.2. Reactivos utilizados	30
2.3. Diseño experimental de la síntesis	31
2.4. Análisis químico	33
2.5. Análisis térmico	34
2.6. Análisis infrarrojo cualitativo	34
2.7. Análisis de difracción de rayos X	34
2.8. Otras propiedades	34
2.9. Superficie específica	38
2.10. Curva de secado	39
2.11. Calor de disociación	40
2.12. Metodología para el estudio cinético	41
2.12.1. Modelos cinéticos utilizados	41
2.13. Otros parámetros físicos determinados	43
2.14. Metodología para el estudio termodinámico	44
2.14.1. Modelos utilizados	44
Capitulo 3. Discusión de los resultados	51
3.1. Diseño experimental	51
3.2. Análisis químico	51
3.3. Análisis térmico	51
3.4. Análisis infrarrojo cualitativo	53
3.5. Análisis por difracción de rayos X	53
3.6. Otras propiedades físicas	54

3.7. Curva de secado	54
3.8. Superficie específica	55
3.9. Calor de disociación	55
3.10. Resultados de los estudios cinéticos y termodinámicos	56
3.11. Comparación entre los iones en cuanto a su adsorción	61
3.12. Conclusiones parciales	62
Conclusiones	63
Recomendaciones	64
Bibliografía	65



# *Introducción*

## **Introducción**

La expulsión de volúmenes de residuos líquidos al medio ambiente, representa actualmente uno de los principales problemas de contaminación ambiental. Muchos estudios se han realizado para establecer procedimientos o alternativas, dirigidas a resolver este problema, ocasionado por metales tóxicos presentes en residuales líquidos.

De manera general, el procedimiento tradicional ha sido la precipitación del metal en forma de sustancias poco soluble, con lo cual se logra disminuir el contenido del mismo, pero en la mayoría de los casos no permite disminuir el contenido del metal a niveles permisibles para ser vertidos. En este sentido, el uso de sorbentes e intercambiadores iónicos constituye una importante alternativa en la solución de este problema. Dentro de los sorbentes, los silicatos amorfos cobran cada día más importancia al ser efectivos y de relativo bajo costo.

En el presente trabajo, se aborda el **problema de la contaminación del medio ambiente y la pérdidas de valores metálicos (Ni (II), Cu (II), Co (II),  $UO_2^{2+}$ , Cd (II), Hg (II), Pb (II) y Zn (II)) causado por el vertimiento de licores residuales**. Para dar solución a este problema, se opta por el empleo del silicato de aluminio amorfo hidratado. Este sorbente permitirá remover y recuperar los iones en estudio. Esta alternativa no debe generar residuales adicionales, pues el silicato debe ser incorporado a una matriz sólida, evitando la pérdida de los valores metálicos.

**El objeto de estudio** de este trabajo es el silicato de aluminio amorfo hidratado obtenido por vía sintética.

**La hipótesis del trabajo es** el conocimiento de las propiedades y las características del silicato de aluminio amorfo hidratado, permitirá utilizarlo como sorbente de los iones níquel (II), cobre (II), cobalto (II), cadmio (II), mercurio (II), uranio, plomo (II) y zinc (II) presentes en residuales.

Consecuentemente, el **objetivo general** de esta tesis es: **Obtener y caracterizar el silicato de aluminio amorfo hidratado, para ser usado como sorbente con capacidad para la remoción de los metales níquel, cobre, cobalto, cadmio, mercurio, zinc , plomo**

y **uranio**, que pueden estar presentes en licores residuales. A este fin es imprescindible la síntesis y caracterización del sorbente a emplear. Además se hace necesario realizar estudios cinéticos y termodinámicos sobre los procesos de adsorción de los iones en estudio.

**Son objetivos específicos del trabajo:**

1. Obtener el silicato de aluminio amorfo hidratado como sorbente de iones pesados.
2. Caracterizar el silicato de aluminio amorfo hidratado.
3. Estudiar el proceso de sorción de los iones níquel (II), cobre (II), cobalto (II), cadmio (II), mercurio (II), uranio, plomo (II) y zinc (II) en solución acuosa, desde el punto de vista cinético.
4. Estudiar el proceso de sorción de los iones níquel (II), cobre (II), cobalto (II), cadmio (II), mercurio (II), uranio, plomo (II) y zinc (II) en solución acuosa, desde el punto de vista termodinámico.

**Tareas científico – metodológicas.**

1. Confeccionar una reseña bibliográfica crítica que permita conocer la situación actual que presenta la utilización de adsorbentes e intercambiadores iónicos en Cuba y en el mundo, analizando dichos resultados, haciendo énfasis en:
  - La caracterización y propiedades de los silicatos amorfos, fundamentalmente, la caracterización química y químico-física.
  - Las condiciones de síntesis empleadas para la obtención de silicatos amorfos.
  - Efectos nocivos de los metales níquel, cobre, cobalto, cadmio, mercurio, uranio, plomo y zinc en el medio ambiente.
  - Aplicaciones más difundidas de los modelos cinéticos y termodinámicos de la adsorción de los iones pesados en sorbentes silícicos.
2. Realizar la síntesis del adsorbente a utilizar empleando diseño de experimentos.
3. Realizar la caracterización química y física del silicato obtenido, mediante técnicas adecuadas.

4. Realizar la adsorción de los iones en régimen estático.
5. Evaluar los modelos cinéticos y termodinámicos que se ajusten al proceso.

### **Métodos empleados en la investigación.**

Los métodos empleados para la preparación de los diferentes productos y la caracterización de los mismos, así como la adquisición de los datos experimentales se basaron en técnicas de avanzada y las experiencias cubanas y de otros países sobre el tema.

La preparación del sorbente se realiza según las normas y procedimientos descritos en la literatura para otros materiales silícicos. Los métodos propuestos, los diseños experimentales y las técnicas aplicadas en el trabajo, dan solución a diversos problemas actuales en el aprovechamiento de estos productos de base silícica y respaldan su validez científica. Con estas tareas propuestas y los métodos descritos, se pretende dar respuesta a los objetivos planteados.

La tesis consta de tres capítulos, conclusiones, recomendaciones, bibliografía y anexos.



# *Capítulo 1*

*“Si he conseguido ver más lejos, es porque me he  
aupado en hombros de gigantes”  
(Isaac Newton)*

## 1- Capítulo I: Revisión bibliográfica

### 1.1. Los silicatos como grupo químico

El silicio es un metaloide de número atómico 14 y masa atómica 28.09 g/mol. En cuanto a sus propiedades químicas se semeja al carbono, siendo los dos elementos del grupo 14 del sistema periódico. El silicio es cuadrivalente, ardiendo en atmósfera de oxígeno, formando óxidos, reacciona con los halógenos, formando halogenuros, además con el nitrógeno, azufre, hidrógeno, carbono y metales.

Cuando los carbonatos de los metales alcalinos se funden con dióxido de silicio, se expulsa el dióxido de carbono y se obtiene una mezcla de silicatos alcalinos. Cuando esta mezcla es rica en metales alcalinos, los productos son solubles en agua, pero se hacen muy insolubles con un contenido alcalino bajo. Se considera que los segundos contienen aniones poliméricos muy grandes. Las soluciones acuosas de silicato de sodio contienen al ion  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  según los espectros de Raman (Swamy V 1996); pero, dependiendo del pH y la concentración, están también presentes especies tetraméricas y de otras polimerizaciones. (W.Eitel 1964).

El conocimiento que se tiene de su estructura, viene de los estudios de los silicatos de los metales más pesados que se encuentran en la naturaleza y también de algunos sintéticos. La unidad básica de la estructura es el tetraedro  $\text{SiO}_4$ , el cual se halla solo o compartiendo átomos de oxígeno en pequeños grupos cíclicos o en cadenas infinitas.

Se conocen algunos aniones simples e individuales de ortosilicatos  $\text{SiO}_4^{4-}$  (Deer 1965), así como aniones no cíclicos e individuales, siendo el más simple el formado por la combinación de dos ó más tetraedros  $\text{SiO}_4$ , los cuales comparten átomos de oxígeno, el ion pirosilicato  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  (Belov N. V 1963). En los silicatos de las tierras raras  $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  existen iones  $\text{O}_3\text{SiO}\text{Si}(\text{O})_2\text{SiO}_3^{6-}$ . También existen los aniones cíclicos, cuya fórmula general es  $\text{Si}_n\text{O}_{3n}^{2n-}$  (Iler R. K 1979). Hay aniones de cadena infinita, destacándose los piroxenos, que contienen cadenas sencillas ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) y los anfíboles, que contienen cadenas dobles interconectadas o bandas de composición  $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$  (Longerich 1995). Existen aniones de láminas infinitas donde los tetraedros  $\text{SiO}_4$  se unen para formar redes bidimensionales infinitas, siendo la fórmula empírica del anión  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ . En varios silicatos

las estructuras laminares se unen mediante cationes, siendo dichas sustancias fácilmente separables en cadenas infinitas (Katrnak K. A. 1995).

Se hallan los silicatos de armazón que muestran estructuras tridimensionales, en los que cada átomo de oxígeno está compartido por dos tetraedros. La fórmula empírica para tal sustancia sería (SiO). Sin embargo, si se suplanta algunos átomos de silicio por otros de aluminio en la armazón, la estructura tridimensional se cargará negativamente, siendo necesario que haya cationes uniformemente distribuidos por toda ella. Si mezclamos una solución de silicato alcalino con cualquier solución salina de metales pesados, se obtiene un precipitado del respectivo silicato del metal, los que se caracterizan por el elevado contenido de agua de adsorción, los cuales pueden ser usados como mallas moleculares, adsorbentes, así como en procesos catalíticos (Iler. 1979).

### **1.2. Silicatos Amorfos. Generalidades.**

Gracias a los físicos Bragg y Laue, que descubrieron las propiedades de los rayos X en 1912, fue posible esclarecer la estructura interna de los minerales. Los cuales son compuestos cristalinos que a escala molecular están constituidos por planos y caras muy bien definidas, con la propiedad de dispersar los rayos X y proporcionar información sobre los arreglos cristalinos de las sustancias minerales, mediante los patrones de interferencia que estos producen. Mediante estas técnicas se conoce que los silicatos están constituidos por cristales regulares, los cuales tienen una unidad básica en forma de tetraedro, (Figura 1.1):

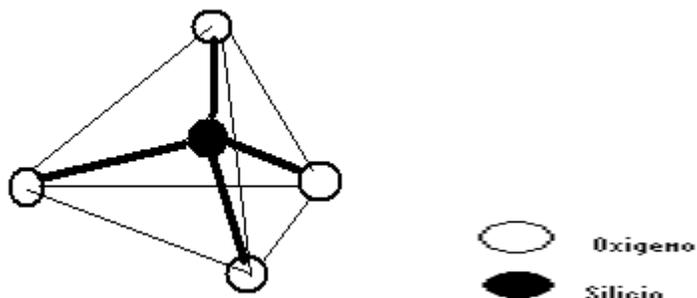


Figura1.1: Unidad básica de los cristales de los silicatos

Este tetraedro está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro de oxígeno (O) en las esquinas. Como cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas y cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, es necesario que cada átomo de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del silicio, quedando de este modo saturado el átomo central (Si), mientras que las esquinas tienen todavía una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva, cuando esto ocurre, se puede formar una cadena de tetraedros mediante los enlaces de tipo: (...-O-Si-O-Si-O-Si-O-...)

A razón de este mecanismo, podemos formar cadenas verticales que se unen a las horizontales para formar redes, que superpuestas una sobre la otra forman unidades tridimensionales.

En particular, las redes de los tetraedros que se extienden a lo largo y ancho formando hojas completas, constituyen el grupo de los filosilicatos. Una propiedad de estas estructuras, es la posibilidad que tienen de ser capaces de sustituir al átomo de silicio por otro de menor carga como el aluminio, generando así una deficiencia de carga positiva, por lo cual necesita atraer otros cationes para compensar esta deficiencia. Este es el mecanismo que permite tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico (*Iler. 1979*).

### **1.3. Métodos de caracterización de los silicatos**

Las investigaciones de laboratorio se establecen para el diagnóstico de las sustancias, el estudio de su composición química, propiedades físicas, cristalográficas, defectos y otras heterogeneidades necesarias. Los métodos de laboratorio más importantes para la investigación de los silicatos son:

**Método químico:** El cual requiere de una cantidad que oscila de 0.5 a 5 g. Es muy exacto y sensible para una serie de elementos. Es relativamente trabajoso y caro. Por eso se tiende a utilizar las metodologías microanalíticas (*H.Foerster 1992*).

**Análisis espectral de emisión:** Método rápido y barato, que utiliza una cantidad muy pequeña de sustancia. La sensibilidad del análisis espectral para la mayoría de los elementos es de 10.3 a 10.5 % (*Blanco Prieto 1982*).

**Fotometría de llama:** Es estimado como un tipo de análisis espectral, empleado comúnmente para determinar elementos alcalinos y alcalino-térreos, con una precisión de 2 a 4%, a veces de 0.5 a 1.0% (*Cotton 1988.*).

**Análisis atómico-absorciométrico:** Permite determinar los elementos alcalinos y alcalino-térreos, antimonio, bismuto, platino, plata, estaño, cobalto, níquel, plomo, zinc, cadmio, mercurio, molibdeno, selenio, telurio, así como algunos otros (*Boaventura 1995.*).

**Métodos estructurales por rayos X:** Se basa en el fenómeno de la difracción de rayos X, que utilizando el método del polvo, permite obtener las imágenes de difracción en forma de diagramas de Debye ó de polvo (*Llopiz Yurel J 1986.*).

**Microscopía electrónica y óptica:** Permite estudiar las particularidades de la morfología de las partículas finas, las superficies de las caras y fracturas, investigar la estructura interior, detectar las dislocaciones y estudiar la estructura de las sustancias (*Creelman R. A. 1996.*).

**Análisis térmico:** Permite estudiar las variaciones que suceden en las sustancias al calentarse. Como resultado del análisis, se obtienen termogramas que caracterizan las sustancias. Es muy usado para estudiar los silicatos de estructura laminar, bauxitas, carbonatos y menas de hierro (*Llopiz Yurel J 1986.*).

**Espectroscopía infrarroja:** Se basa en el estudio de los espectros oscilatorios de absorción de la luz infrarroja, obtenidos de los espectrómetros infrarrojos. La intensidad y la posición de las bandas están vinculadas con la estructura y la composición química de los minerales. Es un método muy efectivo para la determinación de sustancias que contienen agua, grupos hidróxilos y aniones complejos (*Poliak 1995.*).

Existen parámetros que por su importancia son necesarios determinar, ya que están vinculados a los procesos químicos y físicos, como la densidad, la cual depende de la composición química y el tipo de estructura (*Willard H. H. 1988.*), además las propiedades

mecánicas, que se manifiestan al aplicar a los cuerpos la influencia mecánica de las fuerzas exteriores, durante la compresión, la tracción o el impacto, expresándose en la variación de su forma o integridad. Esta propiedad está vinculada a la porosidad. Esta a su vez está relacionada con el radio medio de poro, volumen medio de poro, superficie específica y tortuosidad. Parámetros estos de mucha importancia en la caracterización de un sorbente (*Fick's 1980*).

Para los derivados silicáticos con enlace iónico, es característica una resistencia baja o moderada, mientras que los enlaces covalentes presentes, condicionan alta dureza. En la práctica se usa la escala de Mohs, que emplea como patrones los siguientes minerales dispuestos en orden de aumento de dureza: talco, yeso, calcita, fluorita, apatita, feldespato, cuarzo, topacio, corindón y diamante.

Es importante determinar la solubilidad, la cual se establece corrientemente con respecto al agua o soluciones acuosas de ácidos, álcalis y diferentes sales (*Henderson 1994*).

Otro aspecto a determinar es la superficie, la cual se vincula al poder adsorbente. Se distinguen la adsorción química, con la formación de enlaces químicos entre el adsorbente y adsorbato y la adsorción física, durante la cual las moléculas que se adsorben pueden desorberse con facilidad (*Malherbe 1987*).

La humectabilidad de las sustancias depende de las particularidades cristaloquímicas y los tipos de enlace químico no compensados que caracterizan la superficie de las fracturas, estableciéndose diferencias entre las sustancias hidrófilas que se humectan fácilmente con el agua y las hidrófobas, las cuales no se humectan y se desplazan en el límite interfacial líquido-aire (*I.Martinenko 1990*).

Las propiedades eléctricas muestran, como es el caso de la resistencia eléctrica específica, el tipo de enlace químico vinculado a la composición química, estructura electrónica y defectos presentes (*Ottolini 1995*).

#### **1.4. Obtención a nivel de laboratorio de productos de base silícica.**

En la utilización de productos de base silícica para la industria de adsorbentes se acentúan dos direcciones: la de productos naturales y la de productos sintéticos (*Cooney 1993*).

La producción a partir de zeolitas y arcillas naturales abarca las operaciones de preparación de la materia prima, trituración, tamizaje y formulación. La producción de silicatos sintéticos

abarca la preparación de las materias primas, síntesis, lavado, secado, trituración y tamizaje.

Una vez obtenido el producto sintético, es necesaria su caracterización física y química, así como la determinación de las propiedades toxicológicas para evitar una contaminación del entorno.

Existen tres procesos en la obtención de silicatos que son básicos: síntesis, secado y desmenuzamiento (*M.Barrer 1982*).

### **1.5. Adsorción. Generalidades.**

La adsorción se utiliza ampliamente en la industria para purificar y secar gases, clarificar soluciones, separar mezclas de gases y vapores, en la industria química, en el saneamiento y purificación de corrientes residuales de aguas. Para estas aplicaciones se utilizan materiales porosos de elevada área superficial, como por ejemplo, los carbones activados, la silica gel, mallas moleculares y otros. Nuevas aplicaciones de zeolitas como adsorbentes selectivos se utilizan en la purificación de proteínas y biomoléculas en general (*Celcio 1962*).

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido (Figura 1.2) (*Martínez 2005*).

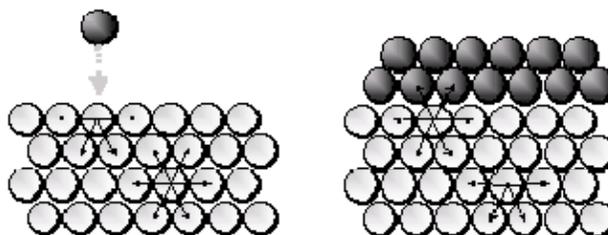


Figura 1.2: Compensación de las fuerzas de cohesión en los sólidos

Por lo regular, la adsorción se asocia a la transferencia desde un gas o un líquido, hasta una superficie sólida. Es decir, consiste en la transferencia de un material desde una fase hasta una superficie, donde se enlazan mediante fuerzas intermoleculares. La sustancia

que se concentra en la superficie se define como adsorbato y el material sobre el cual este se acumula se define como adsorbente. (Martínez 2005).

De acuerdo al tipo de solvente y soluto que actúen en el proceso de adsorción, serán los tipos de enlaces que se forman entre el sólido y el fluido. Consecuente a estos enlaces, la adsorción se describe ya sea como física o química. La adsorción física, se presenta cuando el adsorbato se adhiere a la superficie mediante fuerzas de Van der Waals (de dispersión), en esta aunque ocurre un desplazamiento de los electrones, estos no se comparten entre el adsorbato y el adsorbente (Young 1962), la especie adsorbida conserva su naturaleza química, se puede adsorber formando capa sucesivas (adsorción en multicapas), es una adsorción débil y siempre exotérmica. Debido a esto, la temperatura de desorción de las especies fisisorbidas es baja, la fisisorción es un fenómeno no específico donde la cantidad de materia adsorbida en forma física se incrementa conforme disminuye la temperatura de adsorción. En el caso de la quimisorción, la especie adsorbida sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el gas adsorbido, la adsorción queda restringida a una monocapa. El hecho de que en la quimisorción ocurra una transformación química, origina que la energía de adsorción sea importante, pudiendo alcanzar valores similares a las energías de reacción, requiriendo una cierta energía de activación, por lo que suele ocurrir a temperaturas mayores. En algunos casos, no es sencillo distinguir entre ambos tipos de adsorción, sucediendo en algunas ocasiones, situaciones intermedias a las que se han descrito (Martínez 2005).

## **1.6. Modelos cinéticos de adsorción (M. Wankasi 2006).**

### **1.6.1. Elovich.**

Este modelo se utiliza para analizar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos e iones en solución sobre sólidos. Se expresa por:

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (1.1)$$

donde:

$q_t$  : cantidad adsorbida por gramos de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$\alpha$  : velocidad inicial de adsorción (mg/ g min).

$\beta$  : constante de adsorción.(g / mg).

t : tiempo (min).

### **1.6.2. Pseudo primer orden**

Este modelo se utiliza para analizar la cinética de fisisorción. Se aplica cuando la concentración en la solución es tan grande con respecto a la adsorbida que esta última se puede despreciar. La velocidad de adsorción depende linealmente de la sorción. Se expresa por:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.2)$$

donde:

$q_e$ : cantidad adsorbida por gramos de adsorbente en equilibrio (mg/g).

$q_t$ : cantidad adsorbida por gramos de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$k_1$ : constante de velocidad de pseudo primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ).

t: tiempo (min).

### **1.6.3. Pseudo segundo orden.**

En este modelo se analiza la cinética de fisisorción, donde no existen diferencias marcadas entre la concentración en la solución y la adsorbida. Está expresado por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (1.3)$$

donde:

$q_e$ : cantidad adsorbida por gramos de adsorbente en equilibrio (mg/g).

$q_t$ : cantidad adsorbida por gramos de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$k_2$ : constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/ mol min).

t: tiempo (min).

#### **1.6.4. Difusión intrapartícula.**

Este modelo tiene en consideración el proceso de difusión intrapartícula como importante en el fenómeno. Esta definida por:

$$q_t = k t^{1/2} + C \quad (1.4)$$

donde:

$q_t$ : cantidad adsorbida por gramos de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$t$ : tiempo (min).

$k$ : constante de velocidad de difusión intrapartícula (mg min/g).

$C$ : constante

#### **1.7. Modelos isotérmicos de adsorción.**

Los análisis del equilibrio de la adsorción que corresponde a la transferencia de masa, no neta entre las fases, se utiliza para determinar la distribución del adsorbato entre la fase del fluido en el seno del sistema y la adsorbida sobre la superficie de un adsorbente sólido determinado, por lo general a temperatura constante. Se han propuestos varios modelos matemáticos para describir el proceso de adsorción en monocapa y multicapas, Se han desarrollados modelos en los que el adsorbato se encuentra en forma local en sitios específicos, o bien en movimiento sobre la superficie del adsorbente, y para cuando el adsorbato no sólo interactúa con la superficie, sino también entre sí. (Ross 1964; Reinoso. 2005).

##### **1.7.1. Isoterma de Langmuir (Myroslav Spynskyy 2000).**

El modelo refiere de forma cuantitativa, el volumen de gas adsorbido sobre una superficie. Se aplica en la adsorción localizada de recubrimiento de monocapa, tiene presente las siguientes consideraciones: todos los sitios del sólido son equivalentes, es decir, con la misma capacidad para la adsorción, no existe interacción entre las moléculas adsorbidas, la adsorción se muestra por medio del mismo mecanismo y cada complejo del adsorbente

tiene la misma estructura, el grado de adsorción no es mayor que una capa molecular sobre la superficie. La deducción de la ecuación de Langmuir se efectúa, describiendo por separado las velocidades de adsorción y de desorción del adsorbato sobre la superficie, se supone que se compone de la fracción cubierta por moléculas adsorbidas (X), y la fracción de la superficie no cubierta (1-X). Como la adsorción es proceso de régimen, la velocidad a la cual se cubre la superficie, se puede expresar por:

$$V_a = k_a P (1-X) a_1 \quad (1.5)$$

donde:

$a_1$ : factor de condensación que se establece igual a 1

P: presión

$K_a$ : constante de velocidad de adsorción

La velocidad de desorción, es función de la cobertura superficial y se puede expresar como:

$$V_d = k_d X \quad (1.6)$$

donde:

$K_d$ : constante de velocidad de desorción.

X: cobertura superficial

Cuando se llega al estado de equilibrio, obtenemos la ecuación de Langmuir en términos de la fracción de la cobertura superficial:

$$X = \frac{KP}{1+KP} \quad (1.7)$$

donde:

$K = k_a / k_d$ , constante de equilibrio de adsorción para sitios de adsorción de igual energía.

P: presión

La fracción de cobertura cubierta se puede remplazar por  $V / V_m$ , donde:

$V_m$ : es el volumen de gases adsorbidos en una monocapa por gramo de sólido.

Expresando la ecuación anterior en términos de volumen se obtiene:

$$V = \frac{V_m KD}{1 + KP} \quad (1.8)$$

A bajas presiones se ve reducida a una forma lineal:

$$V = V_m KP \quad (1.9)$$

Linealizando la ecuación de Langmuir:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{KV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (1.10)$$

Si la ecuación proporciona un ajuste válido a partir de la pendiente y el intercepto, se pueden determinar  $V_m$  y  $K$ . Este buen ajuste es una condición necesaria pero no suficiente. Por lo general esta ecuación para soluciones muy diluidas se puede expresar en términos de peso de adsorbato sobre la superficie.

$$q_t = \frac{q_e KC_t}{1 + KC_t} \quad (1.11)$$

donde:

$K$ : Constante de equilibrio del proceso de adsorción.

$q_t$ : Cantidad adsorbida por gramos de adsorbente (mg/g).

$C_t$ : Concentración de soluto en el tiempo (mg/L).

$b$ : masa de la monocapa (mg).

### **1.7.2. Isotherma de Freundlich (Rupp 1996).**

Es un modelo isotérmico que se refiere a una ecuación semiempírica, atribuida a Freundlich. Esta isoterma con periodicidad se describe como la ecuación clásica, es usada de forma amplia dentro del rango de concentraciones bajas hasta intermedia. Esta dada por:

$$q_t = K(C_t)^{1/n} \quad (1.12)$$

donde:

$q_t$  : captación de adsorbato por unidad de peso de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$q_e$  : cantidad adsorbida por gramos de adsorbente en el equilibrio (mg/g).

$C_t$  : concentración de adsorbato en el tiempo (mg/L).

K: constante para el sistema adsorbente – adsorbato.

n: constante mayor que la unidad.

Escribiendo dicha ecuación en forma logarítmica se puede construir el modelo:

$$\log(q_t) = \log K + \frac{1}{n} \log C_t \quad (1.13)$$

Esta distribución logarítmica de sitios activos, se admite cuando no existen interacciones apreciables entre las moléculas del adsorbato.

### **1.7.3. Isotherma de Toth.**

El modelo de Toth, muestra gran semejanza al modelo de Langmuir, pero se diferencian en que Toth toma en cuenta los procesos de difusión. Está especificada por (Reinoso. 2005):

$$q_t = \frac{q_e b C_t}{(1 + b C_t)^t} \quad (1.14)$$

donde:

$q_t$  : captación de adsorbato por unidad de peso de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$q_e$  : cantidad adsorbida por gramos de adsorbente en el equilibrio (mg/g).

$C_e$  : concentración de adsorbato en el equilibrio (mg/L).

$C_t$  : concentración de adsorbato en el tiempo (mg/L).

(  $b_o$ , D, H,  $t_o$  y  $\alpha$  ) : parámetros de la isoterma.

Los parámetros de esta isoterma se consideran dependientes de la temperatura:

$$b = b_o \left( \frac{\Delta H}{RT} \left( \frac{T_o}{T} + 1 \right) \right) \quad (1.15)$$

$$T = T_o + \alpha \left( 1 - \frac{T_o}{T} \right) \quad (1.16)$$

#### **1.7.4. Isoterma de Temkin.**

La isoterma de Temkin no desprecia las interacciones indirectas entre las moléculas de adsorbato, presenta un decrecimiento de las moléculas adsorbidas de forma lineal, se representa por (Reinoso.2005):

$$q_t = \frac{RT}{b(\log AC_t)} \quad (1.17)$$

donde:

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente (mg/g).

$C_t$  : concentración de adsorbato en el tiempo (mg/L).

T: temperatura (K).

R: constante (8.314 Jmol/K).

A: constante de Temkin.

b: constante de Temkin.

## 1.8. Otros modelos termodinámicos.

### 1.8.1. Radke- Prausnitz.

Considera la adsorción en superficie heterogénea, reteniéndose más de una capa de molécula de adsorbato. Se define por (Reinoso. 2005):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{aC_t} + \frac{1}{bC_t^\beta} \quad (1.18)$$

donde:

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente (mg/g).

$a$  y  $\beta$ : constantes.

$C_t$ : Concentración de adsorbato en el tiempo (mg/L).

### 1.8.2. Combinada {Reinoso. 2006 }.

Esta considera concentraciones de adsorbato elevadas y se define por:

$$q_t = \frac{bq_e C_t^{\frac{1}{n}}}{1 + bC_t^{\frac{1}{n}}} \quad (1.19)$$

donde:

$q_e$  : cantidad adsorbida por gramos de adsorbente en el equilibrio (mg/g).

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$b$ : constante.

$C_t$ : concentración de soluto en el tiempo (mg/L).

$n$ : constante

### **1.8.3. Dubinin-Radushkevich.**

Este presenta su expresión, en adsorción de gases en sólidos donde ocurre una condensación capilar, es utilizada también en soluciones diluidas como un símil del comportamiento gaseoso. Se define por (*Myroslav Spynskyy 2000*):

$$\ln q_t = \ln q_e - \beta E^2 \quad (1.20)$$

$$E = RT \ln \left[ 1 + \left( \frac{1}{C_t} \right) \right] \quad (1.21)$$

donde:

E: Potencial de Polanyi.

$q_e$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en equilibrio (mg/g).

$\beta$ : Coeficiente relativo a la energía de adsorción.

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$C_t$ : Concentración en el tiempo del soluto en solución (mg/L).

T: temperatura (K)

### **1.8.4. Langmuir-Freundlich.**

Este método aprovecha el buen ajuste de Freundlich dándole consistencia termodinámica al fenómeno, se define por (*Myroslav Spynskyy 2000*):

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{KbC_t^n} + \frac{1}{b} \quad (1.22)$$

donde:

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

K: constante de adsorción.

$C_t$ : Concentración en el tiempo del soluto en solución (mg/L).

b: constante.

n: constante cuyo valor varía (0.3, 0.5, 0.8)

### **1.8.5. Redlich** {Reinoso., 2006}

Considera la superficie heterogénea, no ocurre asociación ni disociación. Se define por:

$$q_t = \frac{aC_0}{1 + bC_t^n} \quad (1.23)$$

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente (mg/g).

$C_t$ : Concentración de soluto en el tiempo (mg/L).

$C_0$ : Concentración inicial del soluto en solución (mg/L).

a: Constante de Redlich.

b: Constante de Redlich.

### **1.9. Modelos de adsorción en multicapas.**

Para muchos sistemas adsorbato-adsorbente, las evidencias experimentales surgieron que la adsorción ocurre en multicapas, la cual es característica de la adsorción física. Muy pocos modelos han contribuido en forma significativa a su comprensión, dado que es más difícil de describir que en la formación de monocapa. Se analiza el modelo de BET, el cual es de gran importancia práctica en la determinación del volumen de poro y el área superficial de un adsorbente.

#### **Modelo de BET.**

Este modelo, incluye las consideraciones básicas de la ecuación de Langmuir con las singularidades de que la adsorción ocurrirá en multicapas y que el calor de adsorción será diferente para la primera capa en comparación con las subsecuentes, este calor será igual al calor latente de condensación del adsorbato líquido. Aunque este 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 en multicapas. Se expresa por:

$$\frac{C_t}{q_t(C_0 - C_t)} = \frac{1}{q_e K} + \frac{(K-1)C_t}{q_e C_0} \quad (1.24)$$

donde:

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente (mg/g).

$q_e$ : Cantidad adsorbida en el momento que se forma la monocapa (mg/g).

$C_t$ : Concentración de soluto en el tiempo (mg/L).

$C_0$ : Concentración inicial del soluto en solución (mg/L).

$K$ : Constante relacionada con el calor de adsorción.

Aunque la ecuación de BET es censurable debido al modelo de adsorción simplificado, esta se ajusta a muchos casos de adsorción en multicapas, especialmente a presiones entre  $0.005 P_0$  y  $0.350 P_0$ , las cuales son el rango de presiones entre las que generalmente se alcanza el intervalo de capacidad de la monocapa.

## **1.10. Toxicología de los metales en estudio.**

### **1.10.1 Zinc (Zn).**

Los signos clínicos de la deficiencia de zinc, fueron descritos por primera vez en niños de Irán y Egipto que mostraban signos de hipogonadismo, baja estatura, anemia moderada y niveles plasmáticos bajos de zinc. Esta deficiencia era debido a la ingesta de cereales sin refinar y de pan negro, alimentos con altos contenidos en fitanos y fibras que forman quelatos con el zinc en el intestino e impiden su absorción. Otros síntomas producidos por la deficiencia de zinc, incluyen hipogeusia, retraso en la cicatrización de las heridas, alopecia y diversas lesiones de la piel. (KM.Hambidge 2000).

La toxicidad del zinc es muy rara y sólo tiene lugar cuando se administran suplementos de 100 a 300 mg/día. Sin embargo, la administración continua de zinc interfiere con la

adsorción de cobre y dosis continuas han mostrado reducir las concentraciones plasmáticas de HDLS. El sulfato de zinc ocasiona irritación intestinal. El síndrome tóxico por exceso de zinc se caracteriza por anemia, fiebre y alteraciones del sistema nervioso central (Albiano.2002).

### **1.10.2-Níquel (Ni)**

El níquel es necesario para la formación de glóbulos rojos, pero en exceso es medianamente tóxico. No se conocen efectos de la exposición a corto plazo, pero a largo plazo puede provocar disminución del peso corporal, irritación de la piel y problemas cardíacos y hepáticos (Schinitman 2004).

En la exposición laboral, la piel y las vías respiratorias, el níquel y sus compuestos son carcinógenos para el hombre, cáncer bronquial, dermatitis, sarna o eczema del níquel de origen alérgico especialmente en los trabajadores del niquelado, bronquitis crónica, bronquitis asmátiforme, rinitis hipertrófica, sinusitis asociada o no a anosmia.(C. Baird 1998).

### **1.10.3-Cobre (Cu)**

El cobre es un elemento natural que se encuentra en la corteza terrestre. Como resultado de ello, la mayoría de las aguas superficiales y subterráneas del mundo que se utilizan para beber contienen cobre.

El cuerpo requiere cobre como nutriente esencial y diariamente lo necesita en la dieta alimenticia. Esta cantidad se puede obtener si se ingieren cantidades normales de alimentos ricos en cobre. Para la población en general, el cobre no es tóxico durante el curso normal de la vida diaria, las plantas y los animales también requieren del cobre para mantener un crecimiento saludable, que también beneficia al hombre mediante la cadena alimenticia. (Schinitman 2004).

El cobre es dañino para la salud, puede ser causante de algunas enfermedades como, la de Menkes y la de Wilson. Esta enfermedad se caracteriza por una deficiencia o falta severa de cobre, que se inicia antes del nacimiento. Los sujetos presentan un deterioro

mental progresivo, daño neurológico, hipotermia, hipotonía, disminución de la densidad ósea (osteoporosis), menor crecimiento, hipopigmentación de la piel y del pelo, pelo retorcido, y alteraciones del tejido conectivo. El fallecimiento se produce habitualmente antes de los 4 años de edad. La acumulación de cobre en el hígado lleva a un daño progresivo de este órgano cuya expresión más severa es la cirrosis hepática. El depósito de cobre en el sistema nervioso central produce un daño neurológico, que en algunos aspectos se parece a la enfermedad de Parkinson, que puede acompañarse de manifestaciones psiquiátricas. Al nivel de la córnea la acumulación de cobre se aprecia como un anillo parduzco pericórneo (anillo de Kayser-Fleisher).

El cobre posee características únicas que le confieren un poder bactericida, que no afecta a seres humanos y animales, pero que es letal para muchos microorganismos y bacterias. La acción bactericida del cobre es generalmente poco conocida. Con el cobre ninguna bacteria puede desarrollarse. Ocasiona un efecto retardado sobre la putrefacción.

El envenenamiento crónico de cobre por la ingestión en alimentos es muy raro y los pocos informes existentes se refieren a pacientes con enfermedades del hígado. Aunque no son frecuentes las intoxicaciones agudas por este metal, dadas sus propiedades eméticas y laxantes, se caracterizan por náuseas, vómitos, dolor de cabeza y debilidad. Los casos más graves cursan con taquicardia e hipertensión que pueden ir seguidas por anemia hemolítica, uremia y muerte. Tras la adsorción, por vía gastrointestinal, de cantidades pequeñas pero repetidas pueden presentarse náuseas, salivación, dolor epigástrico, diarreas, vértigo, debilidad e ictericia. El cobre es un poderoso tóxico para los peces. Por combinación con el cadmio, zinc y mercurio se potencia aún más su efecto tóxico (Albiano.2002) (C. Baird 1998).

#### **1.10.4. Mercurio (Hg) (Facts 2002).**

La toxicidad del mercurio depende de su forma química, por lo tanto, los síntomas y signos varían, a los compuestos inorgánicos o a los orgánicos de mercurio (en particular los compuestos de alquimercurio, como sales de metilmercurio y etilmercurio, y el dimetilmercurio).

Aunque es bien sabido que el mercurio y sus compuestos son sustancias sumamente tóxicas, cuyos efectos potenciales deben ser detenidamente estudiados, el grado de toxicidad de estas sustancias, sobre todo la del metilmercurio, está actualmente en discusión.

Los compuestos del mercurio pueden provocar efectos perjudiciales particularmente en el cerebro en formación. Además, este compuesto traspasa con facilidad la barrera placentaria y la barrera hematoencefálica. Asimismo, algunos estudios indican que incluso un pequeño aumento en la exposición a estos puede causar efectos perjudiciales en el sistema cardiovascular y un incremento en la mortalidad.

Puede afectar al organismo por medio del sistema inmunológico, altera los sistemas genéticos y enzimáticos, daña el sistema nervioso: coordinación, sentidos del tacto, gusto, visión e induce un desarrollo anormal de los embriones (efectos teratogénicos).

La vía principal de exposición al mercurio, es por inhalación de sus vapores. Cerca del 80% de los vapores inhalados es absorbida por los tejidos pulmonares. También penetra con facilidad la barrera de sangre del cerebro y su neurotoxicidad está bien documentada. La absorción intestinal de mercurio elemental es baja. Se han observado trastornos neurológicos y de comportamiento en seres humanos, tras inhalación de vapor de mercurio elemental, algunos de los síntomas son: temblores, labilidad emocional, insomnio, pérdida de la memoria, cambios en el sistema neuromuscular y dolores de cabeza. Se han observado asimismo efectos en el riñón y la tiroides. Las exposiciones altas también han ocasionado mortalidad. Se han detectado efectos en la variabilidad del ritmo cardíaco en niños de siete años de edad con exposición prenatal así como en la mortalidad cardiovascular en adultos. En cuanto a carcinogenicidad, la evaluación general del IARC (1993) concluye que el mercurio metálico y los compuestos inorgánicos de mercurio no son clasificables en cuanto a carcinogenicidad para los seres humanos.

#### **1.10.5. Cadmio (Cd).**

El cadmio es un metal pesado, que produce efectos tóxicos en los organismos vivos, aún en concentraciones muy pequeñas, presentando una toxicidad similar a la del mercurio. La

exposición al cadmio en los humanos, se produce generalmente a través de dos fuentes principales: la primera es la vía oral (por agua e ingestión de alimentos contaminados.) La segunda vía es por inhalación.

En organismos sobreexpuestos, el cadmio ocasiona graves enfermedades al actuar sobre los órganos. El cadmio entra al torrente sanguíneo por absorción en el estómago o en los intestinos, luego de la ingestión de comida o agua, por absorción en los pulmones después de la inhalación. Muy pocas cantidades de cadmio entra al cuerpo a través de la piel. Usualmente sólo es absorbido por la sangre, ingerido por la boca ó inhalado.

Cuando las personas respiran los vapores de cadmio, puede dañar severamente los pulmones, incluso causar la muerte. Otros efectos sobre la salud que pueden ser causados son: diarreas, dolor de estómago y vómitos severos, fractura de huesos, fallos en la reproducción y posibilidad incluso de infertilidad, daño al sistema nervioso central, al sistema inmune, desordenes psicológicos, daños en el ADN y desarrollo de cáncer.

En animales expuestos durante largos períodos al cadmio por inhalación, se ha observado la aparición de cáncer de pulmón. Estudios en seres humanos también sugieren que una inhalación prolongada de cadmio puede incrementar el riesgo de contraer cáncer pulmonar, como en el caso de los fumadores. Otros tejidos también son dañados por exposición al cadmio (en animales o humanos) incluyendo al hígado, los testículos, el sistema inmunológico, el sistema nervioso y la sangre.

De cualquier forma, una vez que el cadmio se adsorbe es fuertemente retenido; así que incluso bajas dosis de este metal, pueden constituir un nivel significativo en el organismo, si la exposición se prolonga durante un largo período.

No se conoce ninguna acción benéfica, más bien, ocasiona consecuencias adversas a la salud. Aunque actualmente las exposiciones prolongadas son extremadamente raras, la ingestión de altas dosis es causa de severas irritaciones del estómago, vómito y diarrea y su inhalación causa graves irritaciones en los pulmones (*Henderson 1994*).

### **1.10.6. Plomo (Pb).**

El plomo y sus compuestos son generalmente contaminantes tóxicos. Las sales de plomo (II) y los compuestos orgánicos del plomo, son dañinos desde un punto de vista toxicológico. Las sales de plomo tienen en el agua un peligro de clase 2, y por lo tanto son dañinas. Lo mismo se aplica a otros compuestos como, el acetato de plomo, óxido de plomo, nitrato de plomo y carbonato de plomo.

Los síntomas de la exposición al plomo incluyen cólicos, pigmentación de la piel y parálisis. El plomo causa alteraciones menstruales, infertilidad, aumenta el riesgo de aborto, provoca en niños cambios de comportamiento y desorden en la concentración mental. Generalmente los efectos del envenenamiento por plomo son neurológicos o teratógenos, Los compuestos del plomo orgánico, causa necrosis de neuronas, pueden ser cancerígenos, se absorben rápidamente y por lo tanto suponen un mayor riesgo. Los de plomo inorgánico crea degeneración axónica. Ambas especies de plomo, causan edema cerebral y congestión.

El particulado fino de plomo (10-100  $\mu\text{m}$ ), puede ser extremadamente peligroso, ya que se adhiere más fuertemente a la piel, es más soluble que el particulado grueso en el tracto gastrointestinal. Es fácilmente absorbible a través del sistema respiratorio, siendo su sitio de acumulación los tejidos óseos. En el torrente sanguíneo puede inducir nefrotoxicidad, neurotoxicidad, e hipertensión.

En adultos que trabajan en ambientes expuestos a la contaminación con plomo, el metal puede acumularse en los huesos, donde su vida media es superior a los 20 años. La osteoporosis, embarazo o enfermedades crónicas, pueden hacer que el plomo se incorpore más rápidamente a la sangre. Los problemas relacionados con la sobreexposición al plomo en adultos incluyen: daño en los riñones, daño en el tracto gastrointestinal, en el sistema reproductor, en los órganos productores de sangre, daños neurológicos y abortos (*B.Grimaldi. 1879*).

### **1.10.7. Uranio.**

El uranio es un elemento radioactivo, que su inhalación en polvo provoca cáncer, por contacto ocular irritaciones, en contacto con la piel irritaciones y lesiones de la misma. Presenta efectos peligrosos por ingestión, provocando problemas renales, trastornos cardiovasculares.

Es un elemento que presenta elevada ecotoxicidad, clasificándose como extremadamente tóxico, presenta un riesgo alto de bioacumulación y es altamente contaminante

Debido a que el uranio es una sustancia radioactiva, los efectos de éste sobre la salud han sido investigados. Los científicos no han detectado ningún efecto dañino en las radiaciones de los niveles naturales de uranio, sin embargo, se pueden dar efectos químicos después de la toma de grandes cantidades de uranio y estos pueden provocar enfermedades del hígado.

Cuando las personas están expuestas a los radionucleidos del uranio, que se forman durante la desintegración radioactiva por un largo periodo de tiempo, pueden desarrollar cáncer. Las posibilidades de tener cáncer son mucho más elevadas cuando las personas son expuestas al uranio enriquecido, porque es una forma más radioactiva del uranio. Esta forma de uranio emite radiación dañina, lo que puede provocar que las personas desarrollen cáncer en unos años(*B.Grimaldi. 1879*).

En el agua, la mayor parte es uranio disuelto que deriva de las rocas y el suelo sobre el cual el agua corre. Parte del uranio está en suspensión, de forma que el agua toma una textura de barro. Sólo una parte muy pequeña de uranio en agua sedimenta del aire. Las cantidades de uranio en el agua potable son generalmente muy bajas. El agua que contiene bajas cantidades de uranio es normalmente segura para beber. Debido a su naturaleza, no es probable que se acumulen en peces o vegetales y el uranio que es absorbido será eliminado rápidamente a través de la orina y las heces fecales.

Las plantas absorben uranio a través de sus raíces y lo almacenan allí. Los vegetales de raíz, tales como los rábanos, pueden contener por tanto concentraciones de uranio más altas de lo normal. Cuando los vegetales se lavan el uranio es eliminado.

La erosión causada por la minas puede provocar que mayores cantidades de uranio sean liberadas al medio ambiente (Rotterdamseweg 1998-2008).

#### **1.10.8. Cobalto (Co).**

El cobalto es un elemento que tiene propiedades similares al hierro y al níquel. Todos los isótopos del cobalto se comportan químicamente de manera similar y por lo tanto, se comportarán de manera análoga en el ambiente y producirán efectos similares en el cuerpo. Sin embargo, los isótopos tienen números de peso atómico diferentes y los isótopos radiactivos tienen propiedades radioactivas diferentes.

Se puede estar expuesto a niveles más altos de cobalto si se trabaja en minas, fundiciones, refinerías, en industrias que fabrican o usan herramientas para cortar o triturar y en otras industrias que producen o usan cobaltos metálicos y compuestos de cobalto.

Cuando hablamos de exposición al  $^{60}\text{Co}$ , es apreciable la radiación emitida por este isótopo, principalmente los rayos gama. La población general, raramente está expuesta a esta radiación, a menos que una persona esté recibiendo terapia de radiación. Sin embargo, los trabajadores en plantas de energía nuclear, plantas de irradiación o en sitios donde se almacenan residuos nucleares, pueden estar expuestos al  $^{60}\text{Co}$  o al  $^{58}\text{Co}$ .

El cobalto tiene efectos tanto beneficiosos como perjudiciales para la salud. Dentro de los beneficios esta que forma parte de la vitamina B<sub>12</sub>, que es esencial para mantener buena salud, ha sido usado como tratamiento para la anemia (reducción significativa del número de glóbulos rojos en la sangre), incluso en mujeres embarazadas, debido a que estimula la producción de glóbulos rojos. La exposición de seres humanos y animales a los niveles de cobalto que se encuentran normalmente en el ambiente, no produce daño. Sin embargo, cuando el cuerpo absorbe grandes cantidades, pueden ocurrir efectos perjudiciales tales como, dificultad para respirar, efectos graves del pulmón (asma, pulmonía, jadeo). Provoca efectos serios del corazón y posible fallecimiento. Generalmente se observaron náusea y vómitos antes de que se manifestaran los efectos del corazón.

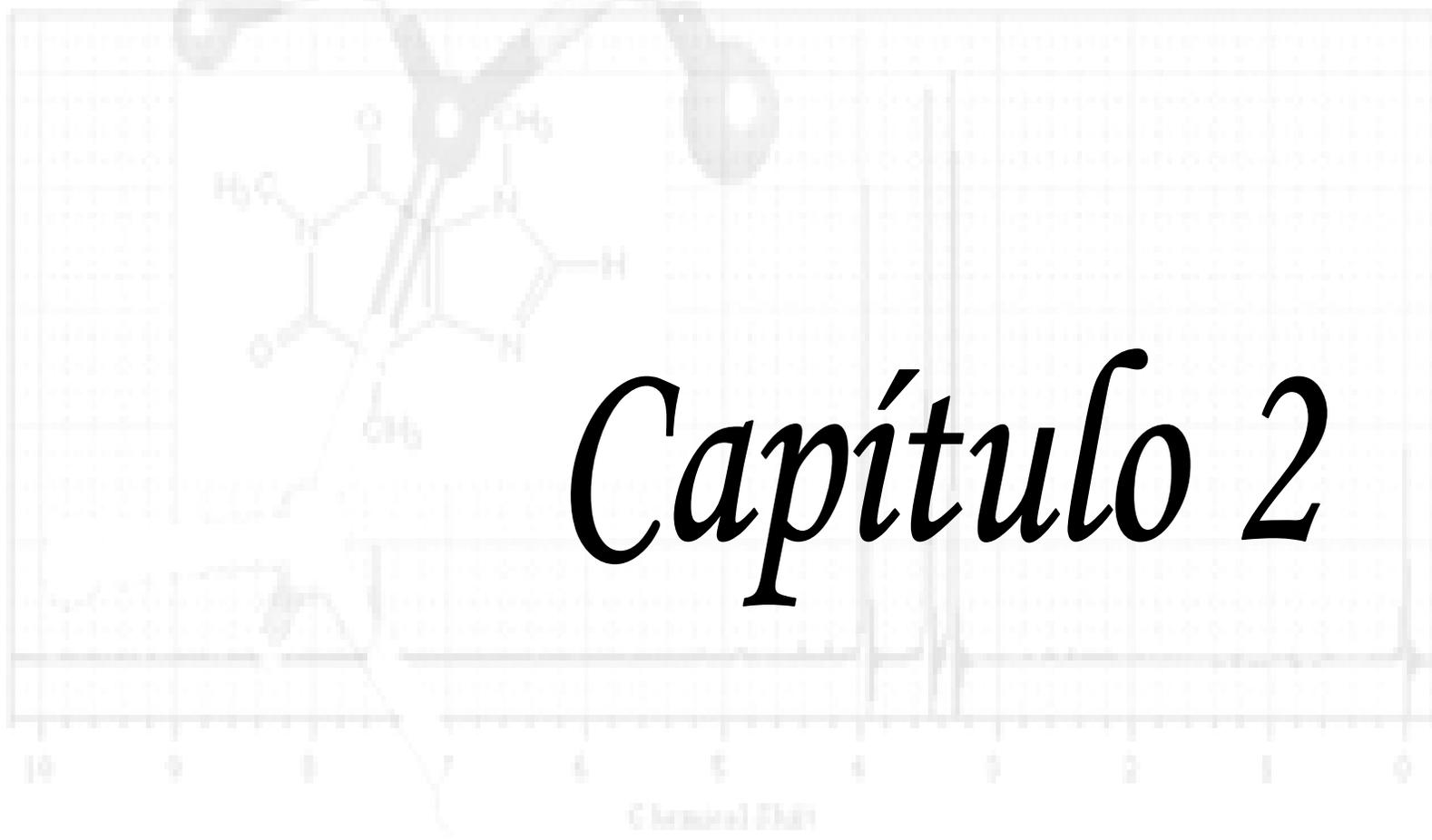
La exposición al cobalto radiactivo puede ser muy peligrosa para la salud. Si se está cerca de cobalto radiactivo, las células del cuerpo pueden ser dañadas por los rayos gamma que pueden atravesar el mismo, aun sin necesidad de contacto. La radiación emitida por el cobalto radiactivo también puede dañar células en su cuerpo si se come, bebe, respira o toca cualquier cosa que contiene cobalto radiactivo. La magnitud del daño depende de la cantidad de radiación a la que está expuesto. Los efectos de la exposición a niveles muy bajos de radiación durante períodos prolongados no se conocen. Si una persona se expone a suficiente radiación, puede sufrir una reducción del número de glóbulos blancos, lo que puede disminuir la resistencia contra infecciones. También puede sufrir ampollas, quemaduras de la piel y pérdida del pelo del área expuesta. La radiación puede dañar las células del sistema reproductivo y producir esterilidad transitoria. La exposición a niveles de radiación más bajos, puede producir náusea, mientras que los niveles más altos pueden producir vómitos, diarrea, hemorragias, coma y aún la muerte. La exposición a la radiación también puede alterar el material genético dentro de la célula, lo que puede conducir al desarrollo de ciertos tipos de cáncer. (ATSDR). 2004.)

### **1.11. Conclusiones parciales.**

1. Los métodos que se utilizan para el análisis del silicato de aluminio amorfo hidratado son: el químico, atómico-adsorciométrico, el espectral de emisión, métodos estructurales por rayos X, el análisis térmico, la microscopía óptica y electrónica. Estos facilitan la determinación cuantitativa de los constituyentes del producto. Se logra determinar el grado de cristalinidad y la estabilidad térmica del mismo.
2. La determinación de la densidad real, densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, la porosidad, compresibilidad, radio medio de poro, el volumen medio de poro, tortuosidad, superficie específica y coeficiente de difusión, son parámetros importantes a determinar para el conocimiento de las características del material y sus propiedades como sorbente.
3. La adsorción puede ocurrir de dos tipos fundamentales física y química, donde la especie que se adsorbe se denomina adsorbato y la que adsorbe adsorbente. Los procesos de adsorción pueden ser evaluados por diferentes modelos que nos permiten tener una idea de las características de la adsorción, tanto del punto de

vista cinético como termodinámico. En el caso cinético se puede evaluar el proceso por los modelos de Elovich, pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula. En cuanto a los modelos termodinámicos, se tienen los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich, Langmuir-Freundlich, Combinada, Temkin, Radke-Prausnitz, Dubinin-Raduskevich, BET y Toth.

4. La eliminación de los iones bajo estudio de residuales es importante debido a la gran toxicidad y efectos ambientales que presentan.



# Capítulo 2

*Cuando creíamos que teníamos todas las respuestas, de pronto, cambiaron todas las preguntas.*

*Mario Benedetti (1920)*

## **2- Materiales y métodos.**

### **2.1. Equipos y utensilios**

- Cristalería de uso común.
- Balanza analítica, Sarlorius BL 1500.
- Agitador magnético MC-8 Bunsen.
- Agitador mecánico AGU-10 Bunsen.
- Mufla Nabertherm, Holandesa.
- Espectrofotómetro IR modelo PV-9512, Phillips.
- Picnómetro de tipo Weld.
- Vibrador de tamices MLW Alemán.
- Espectrofotómetro UV-VIS Termo electrón G-16.
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 372.

### **2.2. Reactivos utilizados**

- Cloruro de aluminio.
- Silicato de sodio.
- Solución de nitrato de plomo (II).
- Solución de cloruro de cadmio (II).
- Solución de nitrato de cobalto (II).
- Solución de nitrato de cobre (II).
- Solución de cloruro de mercurio (II).
- Solución de cloruro de níquel (II).
- Solución de cloruro de zinc (II).
- Solución de nitrato de uranio.
- Azul de metileno.

### **2.3. Diseño experimental de la síntesis.**

El principal objetivo del diseño de la síntesis del silicato de aluminio amorfo hidratado es encontrar la dependencia bajo una serie de condiciones de algunos parámetros como son, la temperatura, las concentraciones de dióxido de silicio (calidad técnica) y cloruro de aluminio (calidad reactivo), para lograr el mayor rendimiento posible.

Para esto, se emplea en la preparación del silicato de aluminio amorfo hidratado como materia prima, cloruro de aluminio y silicato de sodio. La concentración máxima de silicato es de 2.4981 mol/L, la cual responde a una solución saturada del mismo, esto establece que la solución de cloruro de aluminio tiene que ser menor o igual que la del silicato, para esto se utiliza una concentración máxima de cloruro de aluminio de 0.165 mol/L, al ser la sustancia limitante por cuestiones económicas. Los valores mínimos son los que posibilitan obtener un producto de baja cristalinidad en comparación con el que se obtiene a mayores concentraciones.

La temperatura para el diseño corresponde a un rango de 30 a 50 °C, ya que sobre los 50 °C hay reticulación del silicato de sodio afectando el rendimiento de la síntesis. El valor de 30 °C nos permite tener un criterio a la temperatura media anual del país. Si se trabaja a temperaturas menores que 30 °C, aumenta los valores de viscosidad de la solución de silicato de sodio y por lo tanto disminuye el rendimiento de la reacción.

Para la síntesis se realiza un diseño factorial  $2^3$  (López, 1988), utilizando como variables la temperatura y las concentraciones de cloruro de aluminio y silicato de sodio. Los niveles de trabajo son:

Tabla: (2.1) Valores de concentración y temperatura utilizadas.

<b>Variables</b>	<b>Máximo</b>	<b>Mínimo</b>
C( $\text{AlCl}_3$ ) ( $X_1$ ) (mol/L)	0.165	0.054
C( $\text{Na}_2 \text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ( $X_2$ ) (mol/L)	2.4981	1.249
T ( $X_3$ ) (°C)	50	30

La matriz de trabajo y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla: (2.2) Matriz de trabajo.

<b>Experimentos</b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>Y<sub>medio</sub> (%)</b>	<b>S<sup>2</sup></b>
1	+	+	-	6.274	28.21
2	+	-	-	2.745	3.72
3	-	+	-	2.437	14.17
4	-	-	-	2.906	6.79
5	+	+	+	4.539	29.42
6	+	-	+	2.682	31.22
7	-	+	+	2.112	1.06
8	-	-	+	2.013	14.16

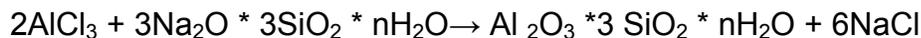
donde:

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub>: las variables codificadas correspondientes.

Se realizan tres réplicas de cada experimento, controlando la temperatura de las disoluciones. Estas se mezclan añadiendo el cloruro de aluminio sobre el silicato de sodio, luego se garantiza un pH =14 para que no precipite la sílice, añadiendo hidróxido de potasio, en caso de que se forme hidróxido de aluminio, se elimina al formar hidroxocomplejos solubles en agua. Luego se filtra y se lava con agua desionizada hasta que las aguas madres presenten un pH = 7 y se haya eliminado todo el cloruro de sodio presente. Se seca el producto obtenido en una estufa (MLW alemana) a 80 °C. Luego de secar el material, se tritura utilizando un molino de bolas, para el tamizaje se utiliza un tamiz con el que se obtiene un tamaño de partícula igual a 0.125 mm.

Luego con los valores que se obtienen, se analiza por el programa de diseño de experimento (Design-Expert) para evaluar la dependencia a las condiciones ensayadas de cada parámetro estudiado con el rendimiento de la síntesis.

**Ecuación de la síntesis:**



**2.4. Análisis químico.**

Para caracterizar cualquier producto obtenido por vía sintética y garantizar su calidad es necesario determinar su fórmula química e impurezas.

El contenido de aluminio se establece por espectroscopía de absorción atómica, el dióxido de silicio y el agua se determinan por gravimetría.

Se determina el contenido de sodio, titanio, fósforo, calcio, hierro, níquel, manganeso, cobre, antimonio, arsénico, talio, wolframio, plomo, magnesio, manganeso, cobalto, molibdeno, hierro, bismuto y plata. (Oficina territorial de normalización. Normas Cubanas de análisis químico.1985).

**Comportamiento químico.**

En este análisis se determina el comportamiento químico del material. Se utiliza HCl al 33 % durante 24 horas como medio ácido, NaCl de concentración 0.0085 mol/L como un compuesto corrosivo, frente al NaOCl al 10 %, como un agente oxidante y KCl de concentración 0.25 % mol/L, con el cual se determina la capacidad de intercambio iónico aparente mediante la siguiente expresión (.Eduardo Marques XXIV Congreso de higiene sanitaria y ambiental):

$$C_{II} = ((C_o - C_t) / C_o) \cdot 100 \quad (2.1)$$

donde:

C<sub>o</sub>: concentración inicial (mg/L).

C<sub>t</sub>: concentración en el tiempo (mg/L).

### **2.5. Análisis térmico.**

Para el análisis térmico se utiliza el devatógrafo Q-1500D de firma MOM (Hungría), termopares Pt (Pt / Rh), crisoles de cerámica, como referencia (atmósfera estática) crisol vacío. TG = 100 mg, ATD = 250  $\mu$ V, velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}$ C / min y la velocidad del papel de 2.5 mm/min. La temperatura de trabajo es de 1000  $^{\circ}$ C y la masa de la muestra 100mg.

### **2.6. Análisis infrarrojo cualitativo.**

Para este análisis se utiliza el espectrofotómetro IR modelo PV-9512, firma Phillips y pastillas de KBr al 0.2 %.

### **2.7. Análisis por difracción de rayos X.**

Se realiza con el equipo TUR- 62M con girómetro HZG-3 y registrador VAG-142 fabricado en la antigua RDA, radiación Co  $K_{\alpha}$  , velocidad del girómetro de 0.25  $^{\circ}$ / min y papel registrador de 200 mm/ s

### **2.8. Otras propiedades determinadas.**

Se determinan la densidad real, aparente, aparente por aprisionamiento, dureza, porosidad, compresibilidad y velocidad de flujo, siguiendo procedimientos estándar y publicados, utilizando las siguientes ecuaciones:

#### **Densidad real.**

Al producto obtenido se le determina la densidad real, para esto se emplea el método picnométrico, se utiliza el picnómetro de tipo Weld de 50 ml a 25  $^{\circ}$ C. La técnica consiste en pesar mediante una balanza de precisión 0.001 g, el picnómetro vacío con benceno y un 1.000 g del producto, enrasando con el benceno (*Colarte 1987*).

Se emplea la fórmula:

$$q_{\text{real}} = \frac{m_p}{\frac{V_{\text{pic}} - m_{\text{solv}}}{d_{\text{solv}}}} \quad (2.2)$$

donde:

$m_p$ : masa del polvo (g)

$V_{\text{pic}}$ : volumen del picnómetro (ml)

$m_{\text{solv}}$ : masa del solvente (g)

$d_{\text{solv}}$ : densidad del solvente a la temperatura del experimento (g/ml).

Se realizan 10 réplicas.

### **Densidad aparente:**

Se determina por el método de las probetas, el cual consiste en dejarle caer una masa determinada de polvo a la probeta previamente tarada (*Colarte 1987*). Se calcula por la ecuación:

$$d_a = \frac{\sum m}{\frac{n}{V}} \quad (2.3)$$

donde:

$m$ : masa del polvo (g).

$n$ : número de réplicas.

$V$ : volumen de la probeta (ml).

Se realizan 10 réplicas.

### **Densidad aparente por aprisionamiento**

La densidad aparente por aprisionamiento se determina parecido a la densidad aparente lo que se aprisiona el producto, se utiliza un vibrador de tamices MLW Alemán, se determina el volumen en la probeta, para luego aplicar la siguiente ecuación:

$$d_{\text{apa}} = \frac{m_p}{V} \quad (2.4)$$

donde:

$m_p$ : masa del producto (g).

$V$ : volumen ocupado (ml).

Se realizan 10 réplicas

### **Porosidad.**

La porosidad de la partícula de un sólido es una medida de la rugosidad y la capilaridad de la superficie. Determinarla resulta complejo, por lo que la determinación se realiza vinculándola con la densidad mediante la ecuación de Martín (*Colarte 1987*).

$$p = \left(1 - \frac{d_a}{d_r}\right)100 \quad (2.5)$$

donde:

$p$ : porosidad (%).

$d_a$ : densidad aparente ( $\text{g/ cm}^3$ ).

$d_r$ : densidad real ( $\text{g/ cm}^3$ ).

Se realizan 10 réplicas.

### **Compresibilidad.**

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 (Colarte 1987). Dicha propiedad se obtiene por la ecuación :

$$c = \left(1 - \frac{d_a}{d_{apr}}\right)100 \quad (2.6)$$

donde:

c: compresibilidad (%).

$d_a$ : densidad aparente(g/ cm<sup>3</sup>).

$d_{apa}$ : densidad aparente por aprisionamiento (g/ cm<sup>3</sup>).

Se realizan 10 réplicas.

### **Velocidad de flujo.**

La velocidad de flujo se determina utilizando un embudo de 1.2 cm de diámetro y 45 ° el ángulo de inclinación (Colarte 1987). Se emplea una masa de 1.000 g midiendo el tiempo en que fluye, estableciendo dicho parámetro por la ecuación de legorova:

$$V_f = \frac{m}{0.785d^2t} \quad (2.7)$$

donde:

m: masa del polvo (g).

d : diámetro del vástago del embudo (cm).

t : tiempo (s).

Se realizan 10 réplicas.

Se determina además la tortuosidad, radio medio de poro y volumen de poro mediante las siguientes ecuaciones (*Fick's 1980*):

**Tortuosidad:**

$$\tau = 2 - d_{\text{apa}} \quad (2.8)$$

donde:

$d_{\text{apa}}$ : densidad aparente ( $\text{g/ cm}^3$ ).

**Radio medio de poro:**

$$r = \frac{2P}{Sd_r} \quad (2.9)$$

donde:

P: porosidad.

S: superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$d_r$ : densidad real ( $\text{g/ m}^3$ ).

**Volumen de poro:**

$$V_p = \frac{rS}{2} \quad (2.10)$$

donde:

r: radio medio de poro (m).

S: superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

**2.9. Superficie específica**

Para determinar la superficie específica se utiliza como referencia el azul de metileno ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S Cl}$ ). Para esto se realiza previamente un estudio cinético tomando 2 mL de azul de metileno de concentración 15 mg/L y poniéndolo en contacto con 0.01 g de silicato, se determinan los valores de absorbancia, a 660 nm en intervalos de 120 s por el método

de espectroscopía ultravioleta visible. Luego se realiza un estudio termodinámico a partir de muestras de azul de metileno de concentración conocida (15, 0.6, 1.2, 1.5, 1.8, 2.4, 3.0, 4.5, 7.5 mg/L) y se ponen en contacto con 0.1 g de silicato de aluminio durante 1 h. Luego con los valores de absorbancia se evalúa por el modelo de Langmuir. Si este modelo es válido, entonces se halla la masa de la monocapa y a partir de ella se obtiene la superficie específica a través de (*Fick's 1980*):

$$S = q_t N A_m 10^{-20} \quad (2.11)$$

donde:

S: superficie específica (m<sup>2</sup>/g).

q<sub>t</sub>: gramos adsorvidos por gramo de adsorbente (mg/g).

A<sub>m</sub>: Área superficial del azul de metileno (Å<sup>2</sup>).

El área superficial del azul de metileno se determina por medio de descriptores moleculares, utilizando el programa Dragón. Un área correspondiente a la molécula completa (C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> S Cl) (A<sub>1</sub>) y otra propia del cation (C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> S)<sup>+</sup> (A<sub>2</sub>).

### **2.10. Curva de secado.**

En este análisis se toma 5.476 g del producto con un espesor de 2 mm y se somete a un aumento de temperatura en una mufla ( Nabertherm, Alemana), para determinar la masa del producto a las temperaturas de 26, 40, 60, 100, 200, 300, 400, 500 °C y luego realizar una curva que evidencia el secado del material. Con esta curva se determina la difusividad efectiva experimental mediante la siguiente ecuación (*Fick's 1980*):

$$\frac{m_1 - m_3}{m_2 - m_3} = \frac{8}{\pi^2} * e^{-\left[ \frac{\pi^2 * D_{ef} * t}{L^2} \right]} \quad (2.12)$$

donde:

m: masa (g)

$m_1 = (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O})$  (producto mojado)

$m_2 = (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}))$  (producto con el agua de constitución)

$m_3 = (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2)$  (producto deshidratado)

$D_{\text{efec}}$ : difusividad efectiva ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

t: tiempo (s).

L: altura que ocupa el sólido (mm).

### **2.11. Calor de disociación.**

En este análisis se determina el producto iónico a diferentes temperaturas para obtener una relación entre ambos, que nos permita determinar el  $\Delta H_d$  de disociación y evaluar el proceso de disociación en agua. Para esto se utiliza la siguiente ecuación:

$$\ln \text{PI} = C - \Delta H_d / RT \quad (2.13)$$

Se grafica:

$\ln \text{PI}$  VS  $1/T$  donde se obtiene como pendiente  $(m) = - \Delta H_d / RT$ ,

con este valor se obtiene luego el  $\Delta H_d$ .

$$- \Delta H_d / RT = m$$

$$\Delta H_d = -(mRT)$$

### **Determinación del producto iónico**



$$a(\text{Al}^{3+})^2 * a(\text{SiO}_3^{2-})^3 = \text{PI}$$

Si desde el punto de vista estequiométrico se acepta que:

$$2/3 \text{Al}^{3+} = \text{SiO}_3^{2-}$$

entonces:

$$\text{PI} = a(\text{Al}^{3+})^5$$

**2.12. Metodología para el estudio cinético.**

La evaluación de la cinética del proceso de sorción se lleva a cabo por el método de espectroscopía ultravioleta visible, el cual se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética por las sustancias y su relación directa con la concentración (Georgina 1996). En este estudio se pone en contacto el silicato de aluminio con las soluciones de los iones, de concentración conocida, durante un tiempo determinado, para obtener los valores de absorbancia a intervalos de tiempo y a una longitud de onda específica para cada ion. Se evalúan los resultados por los modelos cinéticos de Elovich, difusión intrapartícula, pseudo primero y pseudo segundo orden.

Tabla 2.3 Muestra los valores de concentración, masa del producto, tiempo y longitud de onda utilizada para el análisis cinético:

Iones	Conc .10 <sup>3</sup> (mg/L)	Masa del adsorbente (g)	Tiempo	λ (nm)
Pb	3	0.01	42 seg	230
Cd	0.1	0.005	13 min	195
Co	0.1	0.01	30 min	300
Cu	1	0.01	60 min	300
Hg	3	0.01	23 seg	195
Ni	14.057	0.005	30 min	300
Zn	0.02	0.01	30 min	195
UO <sub>2</sub>	1.542	0.01	5 seg	430

**2.12.1. Modelos cinéticos utilizados.**

**Pseudo primer orden.**

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.14)$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1 \quad (2.15)$$

Se establece la dependencia ( $\ln (q_e - q_t)$  vs.  $t$ )

donde:

$q_e$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/ g).

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/ g)

$t$ : tiempo (min).

$k_1$ : constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ).

$t_{1/2}$ : tiempo de vida medio (min).

### **Pseudo segundo orden.**

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (2.16)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{q_e k_2} \quad (2.17)$$

$$h_2 = k_2 q_e^2 \quad (2.18)$$

Se establece la dependencia ( $t/ q_t$  vs.  $t$ )

donde:

$q_e$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/ g).

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/ g).

$h_2$ : velocidad inicial de adsorción (mg/gmin).

$t_{1/2}$ : tiempo de vida medio (min).

$k_1$ : constante de velocidad inicial de adsorción de pseudo segundo orden (g /mg min).

**Modelo de Elovich.**

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (2.19)$$

Se establece la dependencia ( $q_t$  vs.  $t$ )

donde :

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo(mg/ g).

$\alpha$ : velocidad inicial de sorción (mg/ min).

$\beta$ : constante de desorción (mg/ min).

$t$ : tiempo (min).

**Difusión intrapartícula:**

$$q_t = k^*t^{1/2} + C \quad (2.20)$$

Se establece la dependencia ( $q_t$  vs.  $t^{1/2}$ ).

donde :

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/ g).

$t$  = tiempo (min).

$C$  = constante.

$k$  = constante de velocidad de difusión intrapartícula.

**2.13. Otros parámetros físicos determinados.**

**Efectividad de la adsorción.**

$$E = \frac{100m}{VC_e} \quad (2.21)$$

donde:

$E$ : efectividad de la adsorción (%).

$m$ : masa del metal adsorbido (mg).

V: volumen de la solución (L).

C<sub>e</sub>: concentración del metal en equilibrio (mg/ L).

### **% de Adsorción.**

$$\% A = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (2.22)$$

donde:

C<sub>o</sub>: concentración inicial de adsorbato (mg/ L).

C<sub>f</sub>: concentración final de adsorbato (mg/ L).

### **2.14. Metodología para el estudio termodinámico.**

Para el análisis termodinámico se utiliza el método de absorción atómica, el cual se basa en la absorción de energía radiante por átomos no combinados químicamente y en la correlación cuantitativa entre esta absorción y la concentración de dichos átomos presentes (*Georgina 1996*), para esto se toma, para cada ion, soluciones de diferentes concentraciones y se ponen en contacto durante un tiempo, con una masa de producto determinada, obteniéndose las concentraciones por dicho método.

Se realiza el análisis con los modelos termodinámicos de Langmuir, Freundlich, Redlich, Langmuir-Freundlich, Combinada, Temkin, Radke-Prausnitz, Dubinin-Raduskevich, BET y Toth.

#### **2.14.1. Modelos utilizados.**

##### **Modelo de Freundlich.**

$$\ln q_t = m \ln C_t + \ln b \quad (2.23)$$

Se establece la relación ( $\ln q_t$  vs.  $\ln C_t$ )

donde:

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$C_t$ : concentración de equilibrio de la disolución (mg/L).

m y b: constantes.

**Modelo de Langmuir-Freundlich.**

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{KbC_t^n} + \frac{1}{b} \quad (2.24)$$

Se establece la relación ( $1/q_t$  vs.  $1/C_t^n$  donde  $n = 1.5, 2, 2.5, \dots$ )

donde

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

K: constante de adsorción.

$C_t$ : Concentración en el tiempo del soluto en solución (mg/L).

b: constante.

n: constante cuyo valor varía (0.3, 0.5, 0.8).

**Modelo de Dubinin-Radushkevich.**

$$\ln q_t = \ln q_e - \beta E^2 \quad (2.25)$$

$$E = RT \ln [1 + (1/C_t)] \quad (2.26)$$

Se establece la relación ( $\ln q_t$  vs.  $E^2$ )

donde:

E: Potencial de Polanyi.

$q_e$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/g)

$\beta$ : Coeficiente relativo a la energía de adsorción.

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$C_t$ : Concentración de soluto en un tiempo dado (mg/L)

**Modelo de Toth.**

$$q_t = \frac{q_t^n C_e}{\left[ \frac{1}{K} + (C_t^n) \right]^{\frac{1}{n}}} \quad (2.27)$$

Se establece la relación ( $1/q_t$  vs.  $1/C_t^n$  donde  $n= 1, 2,3\dots$ )

donde:

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$C_t$ : Concentración de soluto en solución en el tiempo (mg/L).

K: Constante de equilibrio del proceso de adsorción.

$C_e$ : Concentración de equilibrio del soluto en solución (mg/L)

**Modelo de BET. (Brunauer, Emmett, Teller).**

$$\frac{C_e}{q_t(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_e K} + \frac{(K - 1)C_e}{q_e C_0} \quad (2.28)$$

Se establece la relación ( $C_e/ q_t (C_0-C_e)$  vs.  $C_e/C_0$ )

donde :

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$q_e$ : Cantidad de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el equilibrio (mg/g).

$C_e$ : Concentración de equilibrio del soluto en solución (mg/L).

$C_0$ : Concentración inicial del soluto en solución (mg/L).

K: Constante relacionada con el calor de adsorción.

**Modelo de Redlich.**

$$q_t = \frac{aC_e}{1 + bC_t^n} \quad (2.29)$$

Se establece la relación ( $1/q_t$  vs.  $1/C_t^n$  donde  $n= 1,1.5, 2...$ )

donde:

$q$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$b$ : Constante de Redlich.

$a$ : Constante de Redlich.

$C_t$ : Concentración del soluto en solución en el tiempo (mg/L).

**Modelo de Radke-Prausnitz.**

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{aC_e} + \frac{1}{bC_t^\beta} \quad (2.30)$$

Se establece la relación ( $1/q_t$  vs.  $1/C_t^\beta$  donde  $\beta= 0.3, 0.5, 0.8$ )

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$a$  y  $b$ : constantes.

$C_e$ : Concentración del soluto en equilibrio (mg/L).

$C_t$ : Concentración del soluto en el tiempo (mg/L).

**Modelo de Tempkin.**

$$q_t = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_t) \quad (2.31)$$

$$q_t = B_T \ln A_T + B_T \ln C_t \quad (2.32)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (2.33)$$

Se establece la relación ( $q_t$  vs.  $\ln(C_t)$ )

donde:

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

T: temperatura (K).

R: constante 8.314 (Jmol/K).

$A_T$ : constante de Tempkin.

$B_T$ : constante de Tempkin.

b: constante.

$C_e$ : Concentración de equilibrio del soluto en solución (mg/L).

$C_t$ : Concentración del soluto en el tiempo (mg/L).

### **Modelo Combinado.**

$$q_t = \frac{bq_t C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + bC_t^{\frac{1}{n}}} \quad (2.34)$$

Se establece la relación ( $1/q_t$  vs.  $1/C_t^{1/n}$  donde  $n= 1, 1.5, 2\dots$ )

donde:

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$C_e$ : Concentración de equilibrio del soluto en solución (mg/L).

b: constante

$C_t$ : concentración de soluto en el tiempo (mg/L).

**Modelo de Langmuir.**

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{KbC_t} + \frac{1}{b} \quad (2.35)$$

Se establece la relación ( $1/q_t$  vs.  $1/C_t$ )

donde:

K: Constante de equilibrio del proceso de adsorción.

$q_t$ : gramos de soluto adsorbidos por gramo de adsorbente en el tiempo (mg/g).

$C_t$ : Concentración de soluto en solución en el tiempo (mg/L).

b: masa de la monocapa.

**2.15. Conclusiones parciales.**

1. El silicato de aluminio amorfo hidratado es obtenido a partir de cloruro de aluminio y silicato de sodio, para la síntesis del mismo se realiza un diseño factorial  $2^3$  donde se utiliza como variables la temperatura y las concentraciones de cloruro de aluminio y silicato de sodio, se analiza los resultados por el Design-Expert.
2. Se logra un análisis químico a partir de las técnicas de espectroscopía de absorción atómica y gravimetría, se determina su comportamiento químico frente a diferentes medios, las propiedades físicas del material se establecen utilizando los métodos de análisis térmico, análisis infrarrojo cualitativo y de difracción de rayos X.
3. Se determina la densidad real, densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, compresibilidad, porosidad, velocidad de flujo, tortuosidad, radio medio de poro, el volumen de poro, la superficie específica utilizando el azul de metileno como referencia y el coeficiente de difusión.
4. Se evalúa la cinética del proceso por el método de espectroscopía ultravioleta visible, se analiza los modelos de Elovich, difusión intrapartícula, de pseudo primero y pseudo segundo orden.

5. El análisis termodinámico se realiza por el método de espectroscopía de absorción atómica y se evalúa por los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich, Langmuir-Freundlich, Combinada, Temkin, Radke-Prausnitz, Dubinin-Raduskevich, BET y Toth. Se determina la efectividad de la adsorción así como el % de adsorción de los iones bajo estudio.



# *Capítulo 3*

*La ignorancia niega o afirma rotundamente,  
la ciencia duda.  
Voltaire (1858-1947)*

### **3-Discusión de los resultados**

#### **3.1. Diseño experimental.**

Los resultados obtenidos por el Design-Expert (anexo 1) muestran la no dependencia a las variables estudiadas en las condiciones de trabajo.

#### **3.2. Análisis químico**

En el análisis químico se determina:

**Tabla 3.1 Resultados del análisis químico**

Compuesto	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaCL	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	32.82	58.16	5.10	2.39	1.52

El silicato de aluminio amorfo hidratado (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 3SiO<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O) presenta una masa molar de 300.13 g/mol. El material muestra una gran resistencia frente a medios ácidos, básicos, corrosivos y oxidantes. Presenta una capacidad de intercambio iónico aparente de un 99,99 %.

#### **Cálculo de la capacidad de intercambio iónico aparente.**

$$C_{II} = ((Co - Cr) / Co) * 100$$

$$C_{II} = ((0.25 \text{ mol/L} - 0.0000897 \text{ mol/L}) / 0.25 \text{ mol/L}) * 100$$

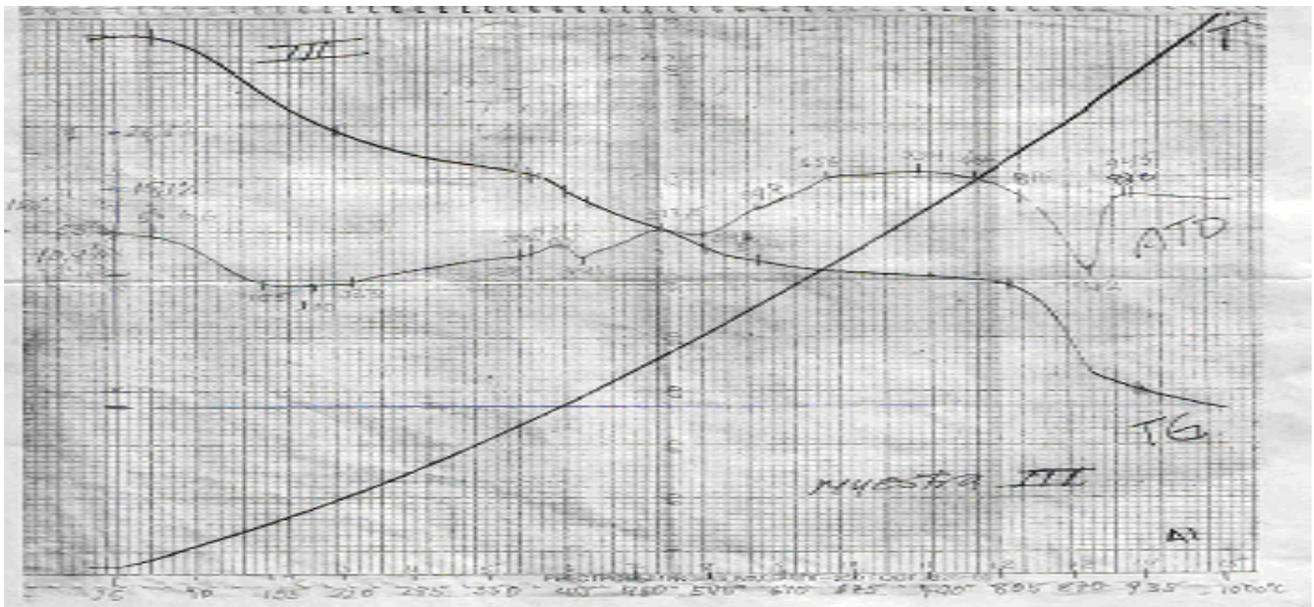
$$C_{II} = 99.96 \%$$

#### **3.3. Análisis térmico**

El análisis térmico diferencial presenta un comportamiento térmico complejo que se puede dividir en tres etapas, primera: 56 a 512 °C, segunda de: 512 a 734 °C y la tercera de 734 a 922 °C.

La primera etapa es un efecto endotérmico ancho y complejo que abarca el rango entre 56 y 512 °C, que presenta un plato mínimo ancho entre 155 y 233 °C, cuyo mínimo se encuentra en 200 °C. El rango térmico de este primer efecto (155-200 °C) esta asociado a una pérdida de masa del 26 % de la total registrada por el TG, indica el H<sub>2</sub>O coordinada débilmente y/o adsorbtiva (tercera esfera de coordinación), a los cationes Al<sup>3+</sup> (hexacoordinados) asociados a las cavidades o canales de la estructura aluminosilicatica. El segundo rango térmico

comprendido entre 200 y 421 °C, presenta una reflexión a 382 °C que indica la energía asociada en expulsar a las moléculas de H<sub>2</sub>O coordinadas en la segunda esfera de coordinación de los cationes Al<sup>3+</sup> que representa el 15% de la pérdida total de masa registrada. En el rango de 421 a 512 °C, se presenta un efecto endotérmico distinguible, cuyo mínimo se muestra a 441 °C. Este efecto está asociado probablemente al H<sub>2</sub>O coordinada en la primera esfera de coordinación y/o radicales hidroxilos asociados al esqueleto estructural aluminosilicático, representando una pérdida del 12 %. Como total de la primera etapa un 53 % de la pérdida total. La segunda etapa está caracterizada por un solo efecto endotérmico ancho que abarca de 512 a 734 °C, presentando un mínimo a 548 °C, este efecto está asociado a la pérdida de hidroxilos unidos a los cationes coordinados en la estructura aluminosilicática. La deflexión casi imperceptible a 598 °C, puede indicar los tipos de coordinación de estos hidroxilos (cis-trans). La pérdida de este tipo de agua constitucional no involucra una ruptura parcial o total de la estructura aluminosilicática, pero sí, en cambio de energía potencial, debido a la elevación de la línea base (plato 670 a 750 °C). Este efecto representa una pérdida de masa del 12 % de la total perdida. La tercera etapa presenta un efecto endotérmico bien definido que abarca el rango de temperatura de 734 a 945 °C, presentando un mínimo de 912 °C. Este efecto endotérmico representa la ruptura total de la estructura aluminosilicática, es decir, la pérdida de los hidroxilos estructurales asociados al catión Si<sup>4+</sup> tetracoordinado. La pérdida de masa asociada a este efecto es de un 35 % de la pérdida total.



**Fig. 3.1. Análisis térmico del silicato de aluminio amorfo hidratado.**

### 3.4. Análisis Infrarrojo cualitativo.

En dicho análisis se confirma en el espectro (figura 3.2) la presencia de picos característicos de los silicatos en la zona de  $514-1480\text{ cm}^{-1}$ , referidos a las distintos tipos de oscilaciones internas dentro de la red, los cuales se encuentran en  $1384.23\text{ cm}^{-1}$  y  $1048.40\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de  $1634.92$  y  $3445.70\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas al agua estructural.

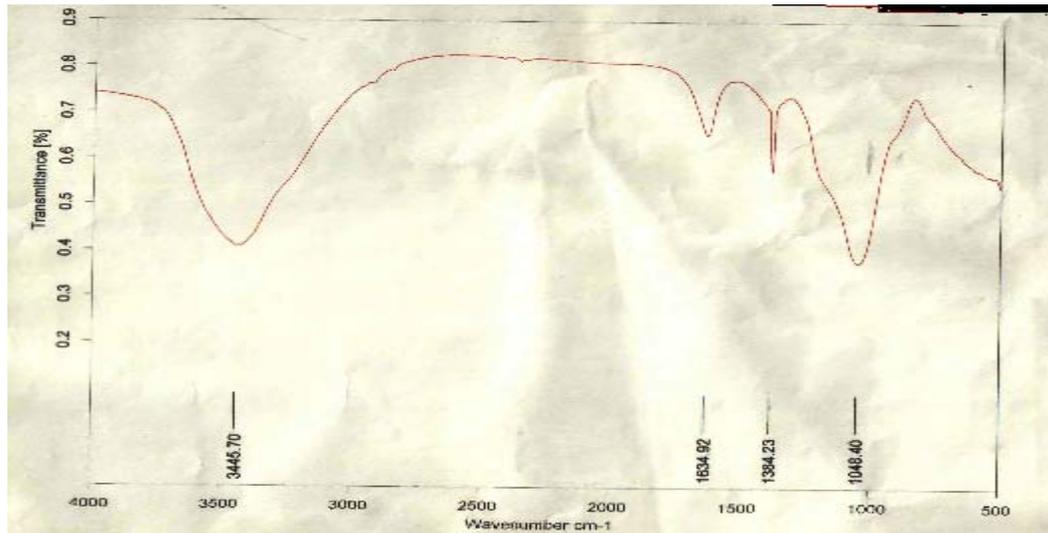


Fig.3.2 Espectro IR correspondiente al silicato de aluminio amorfo hidratado.

### 3.5. Análisis por difracción de rayos X.

En la difracción de rayos-X se determina un registro que evidencia la baja cristalinidad del producto.

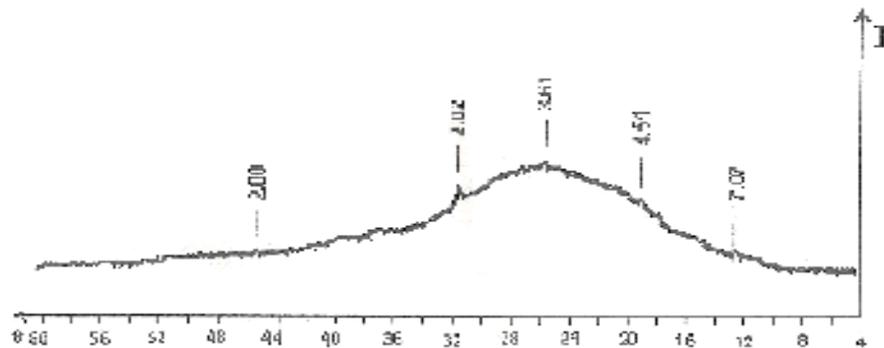


Fig. 3.3 Difracción de rayos-X para el silicato de aluminio amorfo hidratado

### 3.6. Otras propiedades físicas.

**Tabla 3.2 Propiedades determinadas.**

Densidad real (dr) $\text{g/cm}^3$	Porosidad (P) %	Densidad aparente (da) $\text{g/cm}^3$	Densidad apa. por aprisionamiento (dapa) $\text{g/cm}^3$	Compresibilidad (C) %	Velo c. de flujo
1.501 $\pm 0.023$	86.7 $\pm 0.5$	0.203 $\pm 0.029$	0.3963 $\pm 0.024$	48.7 $\pm 0.3$	0

Con la determinación de estas propiedades se puede concluir que el material muestra una densidad baja, que puede ser comprimido prácticamente en un 50 %. Presenta una elevada porosidad, característica esta que le otorga un gran poder como adsorbente. Dado su velocidad de flujo igual a cero podemos decir que es un material de elevada área superficial, muy poroso, lo cual le permite adherirse con fortaleza a otras superficies y no fluir.

### 3.7. Curva de secado

Con la realización de la curva de secado y el conocimiento del comportamiento térmico se puede determinar propiedades físicas importantes en la caracterización de un sorbente, como son: la difusividad efectiva, la tortuosidad, el volumen medio de poro y el radio medio de poro. Los resultados de este análisis se muestran a continuación:

m: masa (g)

$m_1$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 3 SiO<sub>2</sub> n(H<sub>2</sub>O) + H<sub>2</sub>O) (producto mojado) = 5.456 g

$m_2$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 3 SiO<sub>2</sub> n(H<sub>2</sub>O))(producto con el agua de constitución) = 1.242 g

$m_3$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 3 SiO<sub>2</sub>) (producto deshidratado) = 0.672 g.

**Tabla 3.3. Propiedades determinadas**

difusividad efectiva ( $D_{ef}$ )	tortuosidad ( $\Gamma$ )	radio medio de poro	volumen medio de poro	difusividad teórica ( $D_b$ )
3.710. $10^{-8}$ $\text{m}^2 / \text{s}$	1.13	$r_1=0.006563$ cm $r_2=0.00655$ cm	$V_p=0.5775$ $\text{cm}^3/\text{g}$ $V_p=0.576$ $\text{cm}^3/\text{g}$	4.8187. $10^{-8}$ $\text{m}^2 / \text{s}$

En este análisis se puede determinar el gran tamaño que presenta los poros del material, además por medio del valor de la difusividad efectiva determinar la facilidad que muestra el agua de difundirse dentro de las cavidades del material, valor que se asemeja al teórico.

### 3.8. Superficie específica

Para el cálculo de la superficie específica se obtiene una dependencia que se ajusta al modelo de Langmuir al graficar  $1/q_t$  vs.  $1/C_t$

Ecuación de la recta:

$$Y = 7. \cdot 10^7 X - 49.824 \quad R^2 = 0.9289$$

Área superficial del azul de metileno:

$$A_1(C_{16}H_{18}N_3S)^+ = 467.21 \text{ A}^\circ$$

$$A_2 (C_{16}H_{18}N_3S)Cl = 507.2 \text{ A}^\circ$$

Superficie específica calculada:

$$S_1 = 176.35 \text{ m}^2 / \text{g}$$

$$S_2 = 191.15 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Con este resultado se puede corroborar el uso del producto como sorbente dado los valores de superficie determinados.

### 3.9. Calor de disociación.

En este análisis se determina el producto iónico a diferentes temperaturas para determinar el  $\Delta H_d$  del proceso de disolución. Los resultados se muestran a continuación:

**Tabla 3.5 Temperatura y producto iónico**

PI (g molec /L)	Ln PI	T (K)	1/T
$1.672. \cdot 10^{-15}$	-34.025	293	$3.413. \cdot 10^{-3}$
$1.575. \cdot 10^{-15}$	-34.085	303	$3.3. \cdot 10^{-3}$
$1.488 \cdot 10^{-15}$	-34.141	323	$3.096. \cdot 10^{-3}$

Mediante la siguiente ecuación se obtiene una dependencia entre  $\ln PI$  vs.  $T$

$$\ln PI = C - \Delta H / RT$$

Dependencia:

$$Y = 354.97X - 35.244 \quad R^2 = 0.9665$$

$$-\Delta H / R = 354.97$$

$$\Delta H = -2.951 \text{ kJ / mol.}$$

Con lo que se puede concluir que el proceso de disociación del material es exotérmico.

### 3.10. Resultados de los estudios cinético y termodinámico.

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos del estudio cinético y termodinámico para cada ion.

**Tabla .3.6. Modelos de pseudo primero y pseudo segundo orden, Elovich y difusión intrapartícula.**

Iones	Pseudo prim. Orden	Pseudo seg. Orden	Elovich	Difusión Intrapartícula
Pb (II)	Y = -0,0581X + 0,6082	Y = 2,0099X + 72,428	Y = 0,06700X - 0,0307	Y = 0,050175X - 0,04654
	<b>R<sup>2</sup> = 0,9108</b>	R <sup>2</sup> = 0,3779	R <sup>2</sup> = 0,8319	<b>R<sup>2</sup> = 0,9157</b>
Cd (II)	Y = -1,1503X + 15,167	Y = 0,0423X + 0,0092	Y = 1,0536X + 20,705	Y = 0,9209X + 20,194
	R <sup>2</sup> = 0,6192	<b>R<sup>2</sup> = 1</b>	R <sup>2</sup> = 0,9766	R <sup>2</sup> = 0,8943
Co (II)	Y = -0,0316X + 2,3899	Y = 0,0804X + 0,3329	Y = 1,9442X + 8,7041	Y = 8632,8X + 8,6328
	R <sup>2</sup> = 0,736	<b>R<sup>2</sup> = 0,9853</b>	R <sup>2</sup> = 0,8515	R <sup>2</sup> = 0,7925
Cu (II)	Y = -0,0536X + 14,970	Y = 0,0054X + 0,1012	Y = 38,909X + 19,343	Y = 21,265X + 5,6565
	<b>R<sup>2</sup> = 0,9971</b>	R <sup>2</sup> = 0,91	R <sup>2</sup> = 0,964	<b>R<sup>2</sup> = 0,9725</b>
Hg (II)	Y = -0,111X + 2,6835	Y = 0,0921X + 0,1062	Y = 1,6802X + 3,0861	Y = 2,224X + 3,631
	R <sup>2</sup> = 0,887	<b>R<sup>2</sup> = 0,9621</b>	R <sup>2</sup> = 0,8605	<b>R<sup>2</sup> = 0,9395</b>
Ni (II)	Y = -0,1747X + 8,5318	Y = 0,0003X + 0,001	Y = 583,04X + 1093,6	Y = 584,638X + 1048,7
	<b>R<sup>2</sup> = 0,9824</b>	<b>R<sup>2</sup> = 0,9849</b>	R <sup>2</sup> = 0,8429	R <sup>2</sup> = 0,8927
Zn (II)	Y = -0,1498X + 2,1243	Y = 0,318X + 0,749	Y = 0,805X + 0,14412	Y = 0.606334X + 0,0564
	R <sup>2</sup> = 0,741	<b>R<sup>2</sup> = 0,8745</b>	R <sup>2</sup> = 0,8609	<b>R<sup>2</sup> = 0,9582</b>
UO <sub>2</sub>	Y = -0,0728X + 0,1292	Y = 1,9217X + 7,0663	Y = 0,193X + 0,0306	Y = 0,159X + 0,0378
	R <sup>2</sup> = 0,188	R <sup>2</sup> = 0,3158	<b>R<sup>2</sup> = 0,8982</b>	R <sup>2</sup> = 0,844

Las tablas 3.7, 3.8 y 3.9 muestran los resultados obtenidos en el estudio termodinámico.

Tabla. 3.7. Modelos de Langmuir, Freundlich, Toth y Tempkin

Iones	Langmuir	Freundlich	Toth	Temkin
Pb (II)	Y = 0,027X + 0,122	Y = 0,3276X + 1,9231	Y = 0,0019X + 0,0218	Y = 2,0136X + 6,9334
	R <sup>2</sup> = 0,81	R <sup>2</sup> = 0,89	R <sup>2</sup> = 0,754	R <sup>2</sup> = 0,834
Cd (II)	Y = 55,141X + 3,5126	Y = 0,4205X - 3,4025	Y = 4310,19X + 23,138	Y = 0,962X - 0,1426
	R <sup>2</sup> = 0,93	R <sup>2</sup> = 0,952	<b>R<sup>2</sup> = 0,9629</b>	R <sup>2</sup> = 0,7416
Co (II)	Y = 11,894X + 0,36	Y = 0,1941X - 0,256	Y = 395,69X + 0,1586	Y = 0,3824X + 0,1993
	<b>R<sup>2</sup> = 0,962</b>	R <sup>2</sup> = 0,8365	<b>R<sup>2</sup> = 0,98</b>	R <sup>2</sup> = 0,8952
Cu (II)	Y = 0,216X + 0,0299	Y = 0,4199X + 1,3436	Y = 0,0522X + 0,0025	Y = 7,243X + 2,499
	<b>R<sup>2</sup> = 0,9946</b>	R <sup>2</sup> = 0,9608	<b>R<sup>2</sup> = 0,99</b>	R <sup>2</sup> = 0,8423
Hg (II)	Y = 21276,3X + 1,4349	Y = 0,6457X - 5,8834	Y = 5,10 <sup>6</sup> X + 11,193	Y = 0,1573X - 0,7688
	<b>R<sup>2</sup> = 0,9976</b>	R <sup>2</sup> = 0,9761	<b>R<sup>2</sup> = 0,994</b>	R <sup>2</sup> = 0,9629
Ni (II)	Y = 0,1667X + 0,0008	Y = 0,1347X + 6,0116	Y = -0,2026X + 7,10 <sup>-7</sup>	Y = 760,06X - 4346,8
	R <sup>2</sup> = 0,29	R <sup>2</sup> = 0,2519	R <sup>2</sup> = 0,03471	R <sup>2</sup> = 0,87
Zn (II)	Y = 2,922X + 1,7364	Y = 0,1837X - 1,4523	Y = 6,8877X + 3,3187	Y = 0,0708X + 0,244
	<b>R<sup>2</sup> = 0,9775</b>	R <sup>2</sup> = 0,9349	<b>R<sup>2</sup> = 0,97</b>	R <sup>2</sup> = 0,982
UO <sub>2</sub>	Y = 6,8057X + 2490,7	Y = 0,5743X - 5,177	Y = 62,955X + 2,10 <sup>7</sup>	Y = 9,10 <sup>-5</sup> X + 0,0007
	<b>R<sup>2</sup> = 0,9564</b>	R <sup>2</sup> = 0,902	<b>R<sup>2</sup> = 0,94</b>	R <sup>2</sup> = 0,91

Tabla. 3.8 Modelos de Redlich, Dubinin-Radushkevich y BET

	Redlich	DR	BET
Pb (II)	Y = 0,0053X + 0,1468	Y = -4,10 <sup>-8</sup> X - 2,025	Y = 0,2169X + 0,0167
	R <sup>2</sup> = 0,6836	R <sup>2</sup> = 0,75	R <sup>2</sup> = 0,788
Cd (II)	Y = 221,24X + 4,366	Y = -6,10 <sup>-6</sup> X - 1,318	Y = 266,38X - 161
	R <sup>2</sup> = 0,84	R <sup>2</sup> = 0,5582	R <sup>2</sup> = 0,4563
Co (II)	Y = 338,06X + 0,4031	Y = -0,0001X - 0,903	Y = 8,017X - 3,7428
	<b>R<sup>2</sup> = 0,969</b>	R <sup>2</sup> = 0,9318	R <sup>2</sup> = 0,7943
Cu (II)	Y = 0,0994X + 0,0497	Y = -3,10 <sup>-7</sup> X - 3,3023	Y = 0,0661X + 0,0149
	R <sup>2</sup> = 0,9641	R <sup>2</sup> = 0,7472	R <sup>2</sup> = 0,6845
Hg (II)	Y = 261790X + 3,8792	Y = -0,0054X - 1,274	Y = 151,19X - 85,599
	R <sup>2</sup> = 0,9164	R <sup>2</sup> = 0,6623	R <sup>2</sup> = 0,1752
Ni (II)	Y = 105,77X + 0,0009	Y = -0,018X - 7,0461	Y = 11437X - 1713,9
	R <sup>2</sup> = 0,3338	R <sup>2</sup> = 0,3204	<b>R<sup>2</sup> = 0,9485</b>
Zn (II)	Y = 0,6406X + 1,7946	Y = -2,10 <sup>-7</sup> X - 0,566	Y = 41,536X - 9,8769
	R <sup>2</sup> = 0,9637	R <sup>2</sup> = 0,8916	R <sup>2</sup> = 0,448
UO <sub>2</sub>	Y = 0,0039X + 4519,3	Y = -8,10 <sup>-3</sup> X - 6,9258	Y = -5142,6X - 15281,0
	R <sup>2</sup> = 0,8908	R <sup>2</sup> = 0,91	R <sup>2</sup> = 0,0165

Tabla. 3.9 Modelos de Langmuir-Freundlich, Combinada y Radke-Prausnitz

Iones	Combinada	Radke- Pravsnitz	Langmuir/ Freundlich
Pb (II)	$Y = 0,0541X + 0,122$	$Y = 0,1517X - 0,0038$	$Y = 0,1517X - 0,0038$
	$(n=2) R^2 = 0,8191$	<b><math>(n=0,3) R^2 = 0,9108</math></b>	<b><math>(n=0,3) R^2 = 0,91</math></b>
	$Y = 0,0811X + 0,122$	$Y = 0,079X + 0,0685$	$Y = 0,079X + 0,0685$
	$(n=3) R^2 = 0,8191$	$(n=0,5) R^2 = 0,8869$	$(n=0,5) R^2 = 0,8869$
		$Y = 0,397X + 0,1088$	$Y = 0,397X + 0,1088$
	$(n=0,8) R^2 = 0,8472$	$(n=0,8) R^2 = 0,8472$	
Cd (II)	$Y = 110,28X + 3,5126$	$Y = 0,26,86X - 2,037$	$Y = 0,26,86X - 2,037$
	$(n=2) R^2 = 0,9301$	<b><math>(n=0,3) R^2 = 0,985</math></b>	<b><math>(n=0,3) R^2 = 0,985</math></b>
	$Y = 165,42X + 3,5126$	$Y = 30,238X + 1,2733$	$Y = 30,238X + 1,2733$
	$(n=3) R^2 = 0,93,01$	<b><math>(n=0,5) R^2 = 0,986</math></b>	<b><math>(n=0,5) R^2 = 0,986</math></b>
		$Y = 42,585X + 2,9929$	$Y = 42,585X + 2,9929$
	$(n=0,8) R^2 = 0,9665$	$(n=0,8) R^2 = 0,9665$	
Co (II)	$Y = 23,788X + 0,36$	$Y = 1,6035X + 0,1278$	$Y = 1,6035X + 0,1278$
	$(n=2) R^2 = 0,9621$	$(n=0,3) R^2 = 0,8975$	$(n=0,3) R^2 = 0,8975$
	$Y = 35,681X + 0,36$	$Y = 0,5287X + 0,2618$	$Y = 0,5287X + 0,2618$
	$(n=3) R^2 = 0,9621$	$(n=0,5) R^2 = 0,9019$	$(n=0,5) R^2 = 0,9019$
		$Y = 6,2245X + 0,3365$	$Y = 6,2245X + 0,3365$
	$(n=0,8) R^2 = 0,9457$	$(n=0,8) R^2 = 0,9457$	
Cu (II)	$Y = 0,4321X + 0,0299$	$Y = 0,3875X - 0,0661$	$Y = 0,3875X - 0,0661$
	<b><math>(n=2) R^2 = 0,9974</math></b>	$(n=0,3) R^2 = 0,891$	$(n=0,3) R^2 = 0,891$
	$Y = 0,6481X + 0,0299$	$Y = 0,3168X - 0,0086$	$Y = 0,3168X - 0,0086$
	<b><math>(n=3) R^2 = 0,9974</math></b>	$(n=0,5) R^2 = 0,9582$	$(n=0,5) R^2 = 0,9582$
		$Y = 0,252X + 0,0202$	$Y = 0,252X + 0,0202$
	$(n=0,8) R^2 = 0,9958$	<b><math>(n=0,8) R^2 = 0,9958</math></b>	
Hg (II)	$Y = 4352,6X + 1,4349$	$Y = 101,99X - 8,229$	$Y = 101,99X - 8,229$
	<b><math>(n=2) R^2 = 0,9976</math></b>	$(n=0,3) R^2 = 0,910$	$(n=0,3) R^2 = 0,9101$
	$Y = 6528,8X + 1,4349$	$Y = 220,87X - 2,8896$	$Y = 220,87X - 2,8896$
	<b><math>(n=3) R^2 = 0,9976</math></b>	$(n=0,5) R^2 = 0,9634$	$(n=0,5) R^2 = 0,9634$
		$Y = 852,16X + 0,2919$	$Y = 852,16X + 0,2919$
	$(n=0,8) R^2 = 0,9975$	$(n=0,8) R^2 = 0,9975$	
Ni (II)	$Y = 0,3334X + 0,0008$	$Y = 0,0037X + 0,0005$	$Y = 0,0037X + 0,0005$
	$(n=2) R^2 = 0,2985$	$(n=0,3) R^2 = 0,274$	$(n=0,3) R^2 = 0,274$
	$Y = 0,5001X + 0,0008$	$Y = 0,0093X + 0,0007$	$Y = 0,0093X + 0,0007$
	$(n=3) R^2 = 0,2985$	$(n=0,5) R^2 = 0,2812$	$(n=0,5) R^2 = 0,2812$
		$Y = 0,0498X + 0,0008$	$Y = 0,0498X + 0,0008$
	$(n=0,8) R^2 = 0,2915$	$(n=0,8) R^2 = 0,2915$	
Zn (II)	$Y = 3,8441X + 1,7304$	$Y = 3,7785X + 0,7667$	$Y = 3,7785X + 0,7667$
	$(n=2) R^2 = 0,9775$	$(n=0,3) R^2 = 0,9783$	$(n=0,3) R^2 = 0,9783$
	$Y = 1,766X + 1,7304$	$Y = 2,9345X + 1,3946$	$Y = 2,9345X + 1,3946$
	$(n=3) R^2 = 0,9775$	<b><math>(n=0,5) R^2 = 0,995</math></b>	<b><math>(n=0,5) R^2 = 0,995</math></b>
		$Y = 2,247X + 1,6668$	$Y = 2,247X + 1,6668$
	$(n=0,8) R^2 = 0,9899$	$(n=0,8) R^2 = 0,9899$	
UO <sub>2</sub>	$Y = 13,611X + 2490,7$	$Y = 2115,5X + 7036,1$	$Y = 2115,5X + 7036,1$
	<b><math>(n=2) R^2 = 0,9564</math></b>	$(n=0,3) R^2 = 0,9268$	$(n=0,3) R^2 = 0,9268$
	$Y = 20,417X + 2490,7$	$Y = 355,33X + 1569,6$	$Y = 355,33X + 1569,6$
	<b><math>(n=3) R^2 = 0,95</math></b>	$(n=0,5) R^2 = 0,94$	$(n=0,5) R^2 = 0,94$
		$Y = 31,769X + 1480,9$	$Y = 31,769X + 1480,9$
	$(n=0,8) R^2 = 0,9567$	$(n=0,8) R^2 = 0,9567$	

### **Análisis de los resultados para cada ion:**

#### **Plomo (Pb (II)):**

El proceso de adsorción de plomo (II) se ajusta a una cinética de pseudo primer orden, al modelo de difusión intrapartícula y termodinámicamente a Langmuir/ Freundlich y a Radke/ Pravsnitz. Concluyéndose así que el proceso de sorción de plomo debe ser físico, donde la difusión intrapartícula es un aspecto a tener en cuenta, esta adsorción debe ocurrir con la formación de una capa en superficie heterogénea.

La adsorción presenta una constante de velocidad de pseudo primer orden igual a  $0.058 \text{ seg}^{-1}$  con un tiempo de vida medio de 11.95 seg.

El producto presenta una efectividad y un % de adsorción frente al plomo igual a 48.01 %, no siendo muy efectivo para la remoción del mismo.

#### **Cadmio (Cd (II)):**

El proceso de sorción de cadmio (II) se ajusta a una cinética de pseudo segundo orden y termodinámicamente a Toth, Langmuir/ Freundlich y a Radke- Pravsnitz. Con lo cual se puede decir que dicho proceso debe ser físico, no gobernado por la difusión intrapartícula y ocurre con la formación de una monocapa en superficie heterogénea.

La adsorción presenta una constante de velocidad de pseudo segundo orden igual a  $0.1944 \text{ mg/ g min}$ , con un tiempo de vida medio de 0.217 min y una velocidad inicial de adsorción de  $105.223 \text{ mg/ g min}$ .

El producto presenta una efectividad y un % de adsorción frente al cadmio igual a 79.1 %.

#### **Cobalto (Co (II)):**

Para el caso del cobalto (II) el proceso se ajusta a una cinética de pseudo segundo orden y termodinámicamente a Toth, Redlich y Langmuir. Concluyendo así que el proceso debe ser de tipo físico, no gobernado por la difusión intrapartícula, que ocurre con la formación de una capa de adsorbato sobre una superficie heterogénea donde no existe asociación ni disociación.

La adsorción presenta una constante de velocidad de pseudo segundo orden igual a  $0.01944 \text{ mg/ g min}$ , con un tiempo de vida medio de 4.14 min y una velocidad inicial de adsorción de  $0.242 \text{ mg/ g min}$ .

El producto presenta una efectividad y un % de adsorción frente al cobalto igual a 72.09 %,

### **Cobre (Cu (II)):**

El proceso de sorción del cobre (II) se ajusta a los modelos cinéticos de pseudo primer orden y difusión intrapartícula, termodinámicamente a Toth, Combinada y Langmuir. Determinándose que la adsorción debe ser de tipo física, donde la difusión intrapartícula es un aspecto a tener en cuenta, que sobreviene a concentraciones de adsorbato elevadas con formación de una capa del mismo sobre una superficie heterogénea. La adsorción presenta una constante de velocidad de pseudo primer orden igual a  $0.0536 \text{ min}^{-1}$ , con un tiempo de vida medio de 12.93 min.

El producto presenta una efectividad y un % de adsorción frente al cobre de un 72.08 %,

### **Mercurio (Hg (II)):**

En el caso del mercurio la adsorción se ajusta a los modelos de pseudo segundo orden, difusión intrapartícula, del punto de vista termodinámico a Langmuir, Combinada y Toth. Estableciéndose así que la sorción del mismo debe ser física, donde la difusión intrapartícula es un aspecto a tener en cuenta. Ocurre sobre una superficie heterogénea con formación de una monocapa.

La adsorción presenta una constante de velocidad de pseudo segundo orden igual a  $0.0795 \text{ mg/g seg}$ , con un tiempo de vida medio de 1.15 seg y una velocidad inicial de adsorción de  $0.867 \text{ mg/g seg}$ .

El producto presenta una efectividad y un % de adsorción frente al mercurio igual a 58.15 %,

### **Níquel (Ni (II)):**

Para el níquel la sorción se ajusta desde el punto de vista cinético a un modelo de pseudo segundo orden y termodinámicamente a BET. Concluyendo así que la adsorción debe ser física, no gobernada por la difusión intrapartícula, que debe ocurrir con formación de multicapas sobre una superficie homogénea.

La adsorción presenta una constante de velocidad de pseudo segundo orden igual a  $9.10 \cdot 10^{-5} \text{ mg/g min}$ , con un tiempo de vida medio de 3.33 min y una velocidad inicial de adsorción de  $0.300 \text{ mg/g min}$ .

El producto presenta una efectividad y un % de adsorción frente al níquel igual a 64.26 %,

### **Zinc (Zn (II)):**

El proceso de sorción de zinc se ajusta a los modelos cinéticos de pseudo segundo orden y difusión intrapartícula y termodinámicamente a Toth, Langmuir, Langmuir/ Freundlich y a Radke- Prausnitz. Concluyéndose que la adsorción debe ser de tipo física, donde la difusión intrapartícula es un aspecto a tener en cuenta, el cual ocurre con formación de una monocapa sobre una superficie heterogénea donde no debe existir ni asociación ni disociación.

La adsorción presenta una constante de velocidad de pseudo segundo orden igual a  $1.9 \cdot 10^{-4}$  mg/ g min, con un tiempo de vida medio de 16.7 min y una velocidad inicial de adsorción de 0.06 mg/ g min.

El producto presenta una efectividad y un % de adsorción igual a 79.11 %,

### **Uranilo (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>):**

Para el uranilo el proceso se ajusta a una cinética de Elovich y termodinámicamente a, Toth, Combinada y Langmuir. Determinándose así que el proceso debe ser de tipo químico, donde la difusión intrapartícula es un aspecto a tener en cuenta en una adsorción que debe ocurrir sobre una superficie heterogénea a concentraciones de adsorbato elevadas con formación de una monocapa del mismo.

La efectividad de esta adsorción es de un 97.99 % y el % de adsorción de un 99.9%.

### **3.11. Comparación entre los iones en cuanto a su adsorción.**

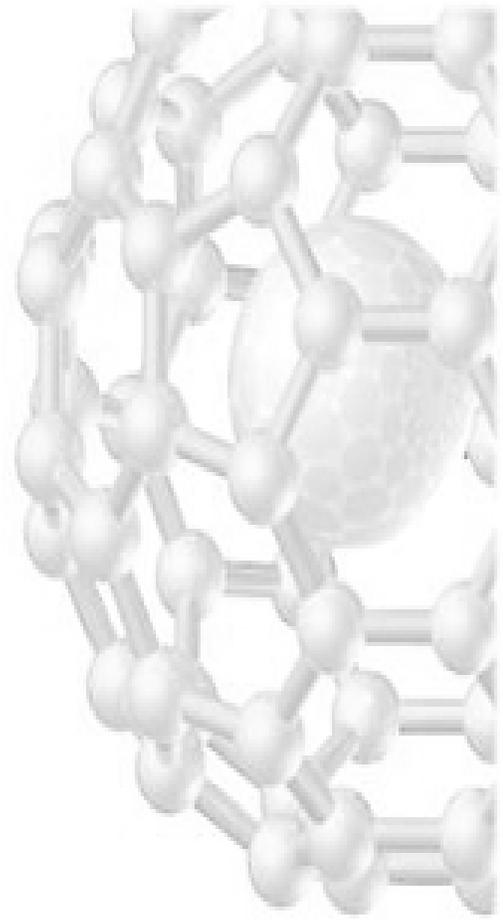
Al analizar los diferentes ajustes a los modelos cinéticos el Pb (II) y el Cu (II) satisfacen una cinética de pseudo primer orden, el Cd (II), Co (II), Hg (II), Ni (II) y el Zn (II) se ajustan a una de pseudo segundo orden y el UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> a Elovich, marcando esto diferencias entre el UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> y los demás iones en cuanto a su adsorción, los cuales presentan una sorción de tipo física y el uranilo de tipo química. Al parecer la diferencia radica en la complejidad del UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> con respecto a los demás, lo cual le permite por la presencia de electrones  $\pi$  en su estructura interactuar de forma química con la superficie del material.

En cuanto a las diferencias existentes en la efectividad de la adsorción vemos que: el uranilo es el que más se adsorbe, lo cual puede ser producto del gran tamaño del radio octaédrico de los complejos que puede formar con el agua ( $r_o = 262$  pm), ya que la capacidad de

adsorción de los iones grandes esta relacionada con la mayor polarizabilidad y la menor hidratación, lo que permite acercarse más a la superficie del sólido y lograr una mayor interacción con este. En el caso del cobalto ( $r_o = 89$  pm), zinc ( $r_o = 88$  pm), cobre ( $r_o = 87$  pm) y níquel ( $r_o = 63$  pm) en ese orden disminuye el radio octaédrico de los complejos que forman con el agua, siendo muy similares para el cobalto, zinc y cobre por lo cual se debe esperar sorciones en igual proporción (72.0, 79,11 y 72.1 %) respectivamente y el níquel ( $r_o = 63$  pm) que presenta el menor tamaño muestra también menor efectividad (64.26 %). En el caso del cadmio ( $r_o = 58$  pm) que presenta una efectividad (79.1%) similar a la del zinc a pesar de la diferencia en sus radios octaédricos, al parece debido a la gran semejanza desde el punto de vista químico de estos elementos. Para el mercurio, su química difiere mucho del zinc y el cadmio siendo sus compuestos menos iónicos y más covalentes, como es el caso del utilizado (cloruro de mercurio), el cual se comporta prácticamente como una molécula disociándose muy poco en sus iones y siendo posiblemente más difícil la interacción con el adsorbente. Para el caso del plomo no se tiene comparación ya que es el único elemento representativo en estudio, pero se puede concluir que no es un buen sorbente del mismo.

### **3.12. Conclusiones parciales.**

1. En el análisis del diseño de experimento a las condiciones de trabajo, se pudo determinar que no existe dependencia entre las variables estudiadas y el rendimiento.
2. En cuanto a la caracterización del sorbente se pudo comprobar su composición y comportamiento químico, presentando gran resistencia a los diferentes medios, una elevada capacidad de intercambio iónico, un coeficiente de difusividad alto, baja cristalinidad, gran compresibilidad, porosidad, tamaño de poro y área superficial. Presentando así buenas características como sorbente.
3. Como adsorbente de los iones bajo estudio en las condiciones de trabajo presenta buena efectividad frente al  $UO_2^{2+}$ , Cd (II), Co (II), Cu (II) y Zn (II), moderada frente al Ni (II), Hg (II) y baja con el Pb (II).
4. Se ajustó preferentemente a una adsorción de tipo física a excepción del  $UO_2^{2+}$ , que es de tipo química, donde para más de un 50 % de los iones juega un papel importante la difusión intrapartícula y con formación de monocapa sobre una superficie heterogénea.

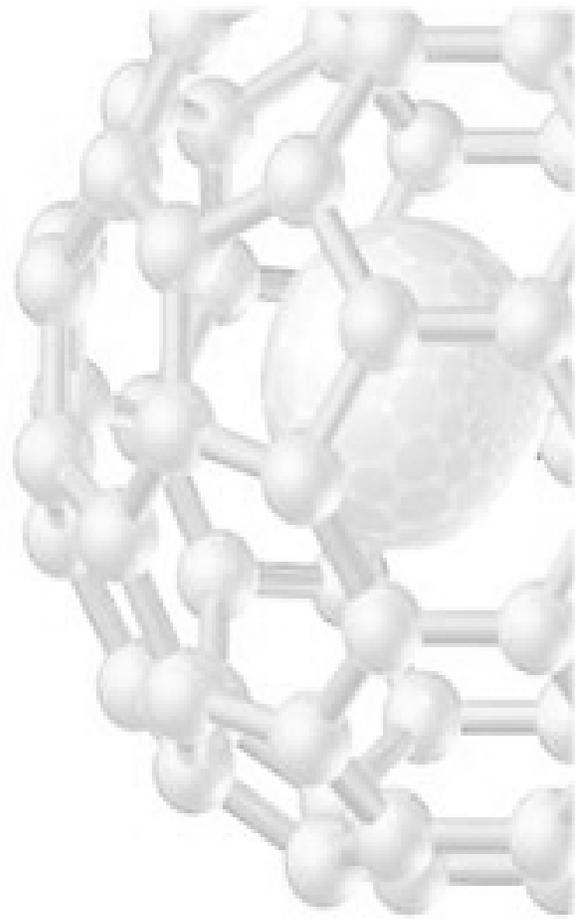


*Conclusiones*

*Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es  
el océano"*  
*(Isaac Newton)*

### **Conclusiones finales.**

1. En la obtención del silicato de aluminio amorfo hidratado el diseño de la síntesis muestra la no dependencia a las variables estudiadas.
2. Con la caracterización del silicato de aluminio amorfo hidratado se pudo comprobar su composición y comportamiento químico, presentando gran resistencia a los diferentes medios, una elevada capacidad de intercambio iónico, un coeficiente de difusividad alto, baja cristalinidad, gran compresibilidad, porosidad, tamaño de poro y área superficial. Presentando así buenas características como sorbente.
3. Desde el punto de vista cinético se ajustó preferentemente a una adsorción de tipo física, a excepción del  $\text{UO}_2^{2+}$ , que es de tipo química, donde para más de un 50 % de los iones juega un papel importante la difusión intrapartícula.
4. Desde el punto de vista termodinámico muestra un comportamiento aplicable generalmente a Langmuir, Langmuir-Freundlich y Toth, siendo por tanto preferentemente una sorción con formación de una capa sobre una superficie heterogénea, a excepción del níquel que se ajusta al modelo de BET el cual es aplicable a la formación de multicapas.
5. La efectividad y el % de adsorción, muestran que es muy buen adsorbente del uranio el cual presenta una efectividad de adsorción de un 97 % y un % de adsorción del 99 %. Para el caso del cadmio y el Zinc presenta una efectividad y un % de adsorción del 79 %, para el cobre y el cobalto un 72 %, para el níquel un 64 %, para el mercurio y el plomo 58 y 48 % respectivamente.



*Recomendaciones*

## **Recomendaciones**

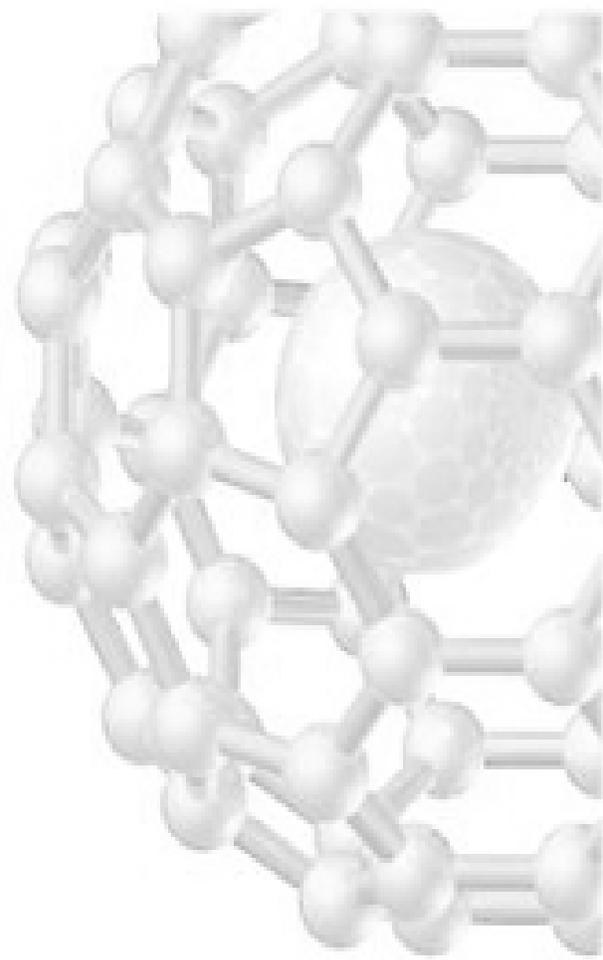
1. Realizar un diseño experimental de la síntesis del silicato de aluminio amorfo hidratado donde exista una dependencia a las variables estudiadas.
2. Efectuar el estudio del proceso de sorción variando condiciones de trabajo, como son: el tamaño de partícula del producto, la temperatura, el pH, el contra ion, la presencia de otros iones en la solución, para determinar la influencia de estos parámetros sobre la efectividad de la adsorción.

**Bibliografías:**

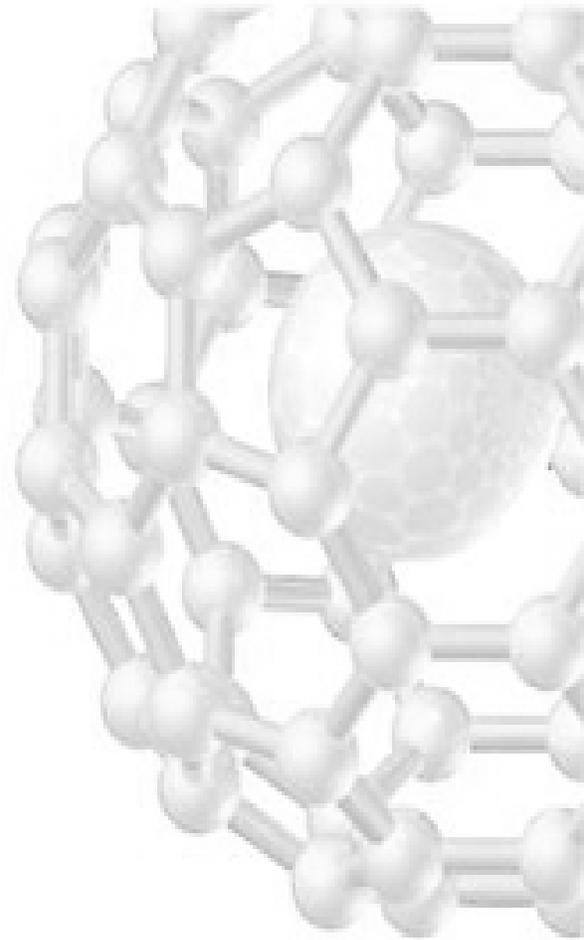
1. ALBIANO.2006 N. F. Toxicología Laboral.
2. (ATSDR ). 2004.Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Reseña Toxicológica del Cobalto (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
3. B.GRIMALDI. (1879) Discurso en la Cámara Italiana.
4. BELOV N. V (1963) Cristal chemistry of Large Cation Silicates. ConsultantsBureau.
5. BLANCO PRIETO, P. S. J. (1982) Química inorgánica, La Habana.
6. BOAVENTURA, G. R. D. R. J. (1995.) Preconcentration of molybdenum on activated carbon of analysis of silicates using de injection method in flame atomic absorption spectrometry. Braz. Chem. Soc., 6(3), 317-22.
7. C. BAIRD, E. F. A. C. (1998) Environmental Chemistry, New York, EEUU.
8. C.ZETTLEMOYER, A. (1989) Nucleation, Dekker. N. Y.
9. CELCIO, L. (1962) Introducción a los procesos de absorción. Teórico y aplicaciones., Butterworth, Londón.
- 10.12.COLARTE, A. B. O. B. M. I. (1987) Manual de practicas de laboratorio de tecnología farmacéutica II, La Habana.
- 11.COONEY, C. (1993) Pharmaceutical Technology, 5, 15.
- 12.COTTON, F. A. Y. W. G. (1988.) Química inorgánica avanzada.
- 13.CREELMAN R. A. , W. C. R. (1996) A scanning electron microscope method for automated, quantitative analysis of mineral matter in coal. Int. J. Coal Geol., 30, 249-269.
- 14.DEER, W. A. (1965) Rock Forming Minerals, Vol 1-4.
- 15.EDUARDO MARQUES, T. H. (XXIIV Congreso de higiene sanitaria y ambiental.) Compuestos químicos: caracterización físico-química de las zeolitas naturales como medio filtrante. Asociación brasileña de higiene sanitaria y ambiental) ABES).
- 16.FACTS, G. (2002) Resumen de la evaluación mundial sobre el mercurio. PNUMA, Capi 3 y Capítulo 2.

17. FICK'S, A. (1980) Fick's law states that the rate of dispersion of a fluid is proportional to its concentration gradient: . 102/401.
18. FRIEDRICHS, K. H. (1994) Electron microscopic analysis of single particles. *Wiss U, welt*, 203-206.
19. Georgina, P. L. (1996). libro temas de análisis intrumetal I.
20. Georgina, P. L. (1996). libro temas de análisis intrumetal IV.
21. H. FOERSTER (1992) New results in the stoichiometric, surface, and trace determination of oxygen with fast neutrons. *DGM Informationsges Oberursel*.
22. HENDERSON, G. S. W. F. J. (1994) Atomic and molecular scale imaging of layered and other mineral structure. *CMS Workshop Lect*, 7, 91-138.
23. I. MARTINENKO, B. (1990) *Avances en minerología*, Moscú
24. IIER R. K (1979) *The chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface*, Wiley.
25. K. IIER, R. (1979) *The chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface. Properties and Biochemistry*.
26. KATRNAK K. A. , Z. C. J. (1995) Size- related variation in clod fly ash composition as determined using automated scanning electron microscopy. *Fuel process. Technol.* , 44, 71-9.
27. KM. HAMBIDGE (2000) Human zinc deficiency. *J. Nutr*, 130, 1344.
28. LLOPIZ YUREL J, C. (1986a) *Análisis Térmico*.
29. LLOPIZ YUREL J, C. (1986b) *La difracción de los rayos X*, Ciudad Habana.
30. LONGERICH, H. (1995) Analysis of pressed pellets of geological samples using wavelength dispersive X- ray fluorescence spectrometry. *X ray Spectrom.* 24 (3), 123-36.
31. Lopez Planes R. . *Diseño estadístico de experimentos*. Editorial científico técnica. La Habana. 1988.
32. LUIS, G. P. libro temas de análisis intrumetal IV.
33. M., W. (2006) Sorption of Cu II ions from aqueous solution by Chloride complexation. *Socil & Sediment contamination*, 11, 841-859.

34. M.BARRER, R. (1978) Zeolites and Clay minerals as molecular sieves. Academic Press: BASF. Process Development, Vol B\$, Ludwigshafen.
35. M.BARRER, R. (1982) Hydrothermal chemistry of zeolites, London.
36. M.Wankasi (2006). "Sorption of Cu II ions from aqueous solution by Chloride complexation." Socil & Sediment contamination 11(6): 841-859.
37. MALHERBE, R. R.-. (1987) Física – Química de las zeolitas, La Habana.
38. MARTÍNEZ, J. G. ( 2005) Adsorción e intercambio iónico en zeolitas.
39. MYROSLAV SPYNSKY, B. B. (2000) Study of selection mechanism of heavy metal (Pb II, Cu II, Ni II and Cd II )adsorption in clinoptilolite.
40. Oficina territorial de normalización. Normas Cubanas de análisis químico.1985
41. OTTOLINI, B. P. (1995.) Determination of hydrogen in silicate by secondary ion mass spectrometry. Analyst (Cambridge, U.K.), 120.
42. PLOMO.MHTY.COM, W. A.-Q. T. D. (2007).
43. POLIAK, K. B. I. (1995.) Spetiation of metal ions in solid sample. Magy. Kem. Foly., 101, 24-30.
44. REINOSO., E. F. R. (2005) Descontaminación ambiental mediante adsorbentes. Red iberoamericana de adsorbentes para la descontaminación ambiental. .
45. ROSS, S. A. J. P. O. (1964) On Physical adsorption". New York: Wiley Interscience.
46. ROTTERDAMSEWEG, H. B. V. (1998-2008) Agua residual & purificación del aire.
47. RUPP, M. T. C. (1996) tesis de doctorado, Rio de Janeiro, Brasil.
48. SCHINITMAN, N. I. (2004) Metales Pesados, Ambiente y Salud.
49. SWAMY V, D. (1996) Thermody and thermophysical properties of Ca y Mg silicates from Raman spectra, lattice dynamics and thermodynamic evaluation. Phys.Chem.Miner, 23, 286.
50. W.EITEL (1964) Silicate Science. Academic Press 1-6.
51. WILLARD H. H. , M. L. L. Y. D. J. A. (1988) Métodos instrumentales de análisis Ciudad México.
52. Y.SADAOKA (1995) Ionic conductivity of alkali-rare earth silicate and its application as a solid- state electrochemical. Defect data, 117-118, 129-44.
53. YOUNG, D. M. A. A. D. C. (1962) Physical adsorption of gases, Butterworth, London.



# *Bibliografía*



*Anexos*

Anexo 1. Resultados del diseño de experimento.

Std	Run	Block	Factor A:Al mol/L	Factor B:SiO2 mol/L	Factor C:T C	Response Response 1 g
5	1	Block 1	0.17	1.25	50.00	2.682
6	2	Block 1	0.05	1.25	50.00	2.013
2	3	Block 1	0.17	1.25	30.00	2.745
4	4	Block 1	0.17	2.50	30.00	6.274
3	5	Block 1	0.05	2.50	30.00	2.437
1	6	Block 1	0.05	1.25	30.00	2.905
7	7	Block 1	0.05	2.50	50.00	2.112
8	8	Block 1	0.17	2.50	50.00	4.538

Response: Response 1

Factor	Name	Units	Type	-1 Level	+1 Level
A	Al	mol/L	Numeric	0.054	0.17
B	SiO2	mol/L	Numeric	1.25	2.50
C	T	C	Numeric	30.00	50.00

ANOVA for Selected Factorial Model

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	Prob > F
Model	0.000	0			
Residual	14.98	7	2.14		
Cor Total	14.98	7			

Root MSE	1.46	R-Squared	0.0000	
Dep Mean	3.21	Adj R-Squared	0.0000	
C.V.	45.52	Pred R-Squared	-0.3061	
PRESS	19.56	Adeq Precision	0.000	Desire > 4

Factor	Coefficient Estimate	DF	Standard Error	t for H0	Prob >  t
Intercept	3.21	1	0.52		

Factor	Estimate	DF	Error	Coeff=0	Prob >  t	VIF
Intercept	3.21	1	0.52			

Final Equation in Terms of Coded Factors:

ANOVA for Selected Factorial Model

+3.21

Final Equation in Terms of Actual Factors:

Response 1 =

+3.21

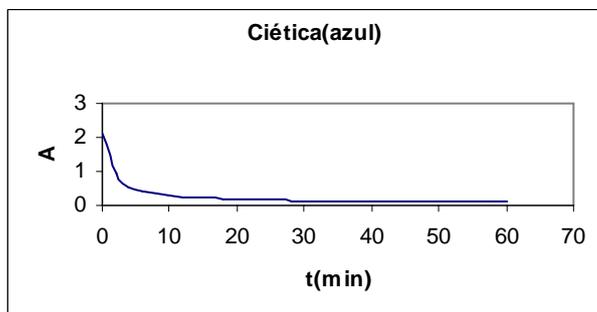
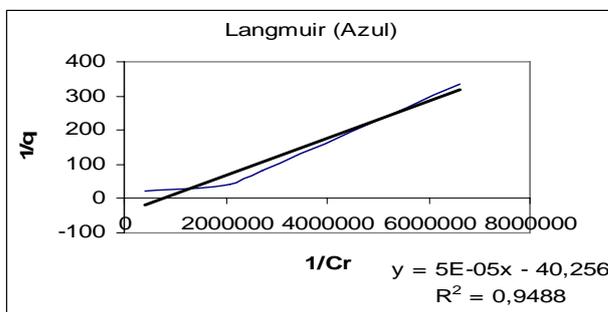
Diagnostic Case Statistics

Standard Order	Actual Value	Predicted Value	Residual	Leverage	Student Residual	Cook's Distance	Outlier t	Run Order
1	2.91	3.21	-0.31	0.125	-0.225	0.007	-0.209	6
2	2.75	3.21	-0.47	0.125	-0.342	0.017	-0.320	5
3	2.44	3.21	-0.78	0.125	-0.567	0.046	-0.538	5
4	3.27	3.21	0.06	0.125	0.237	0.015	0.877*	4
5	2.91	3.21	-0.30	0.125	-0.277	0.010	-0.261	2
6	2.68	3.21	-0.53	0.125	-0.388	0.022	-0.364	1
7	2.71	3.21	-0.50	0.125	-0.365	0.020	-0.362	7
8	4.34	3.21	1.13	0.125	0.969	0.134	0.954	8

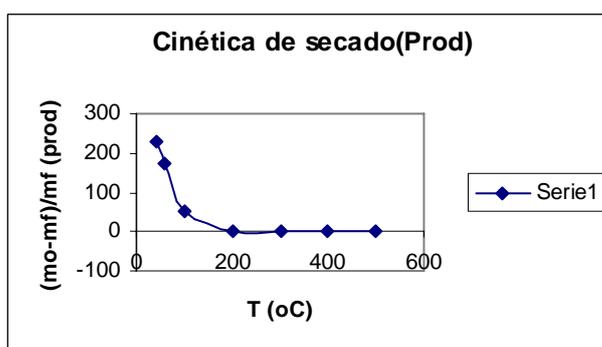
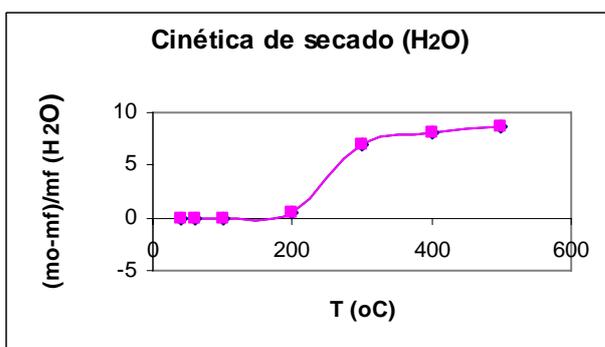
\* Case(s) with |Outlier T| > 0.50

Factor	Name	Level	Low Level	High Level				
A	Al	0.11	0.05	0.17				
B	SiO2	1.87	1.25	2.50				
C	T	40.00	30.00	50.00				
		<b>Prediction</b>	<b>SE Mean</b>	<b>95% CI low</b>	<b>95% CI high</b>	<b>SE Pred</b>	<b>95% PI low</b>	<b>95% PI high</b>
<b>Response 1</b>		3.21	0.52	1.99	4.44	1.55	-0.46	6.88

### Anexo 2. Gráficos del estudio cinético y termodinámico del azul de metileno



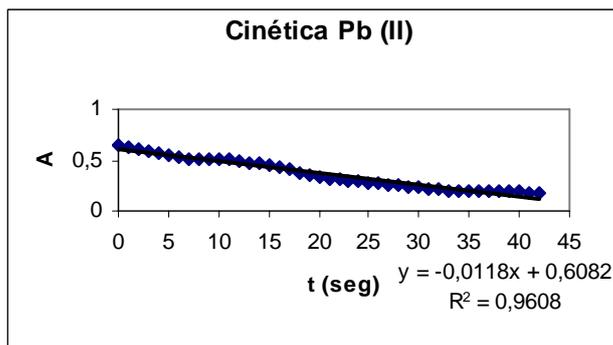
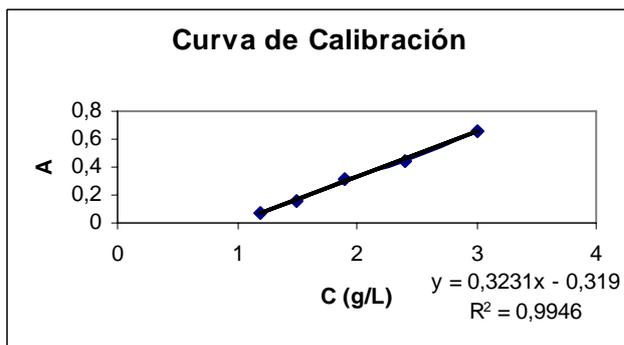
### Anexo 3. Cinéticas de secado.

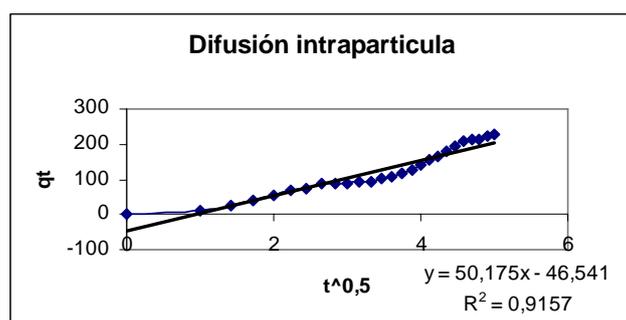
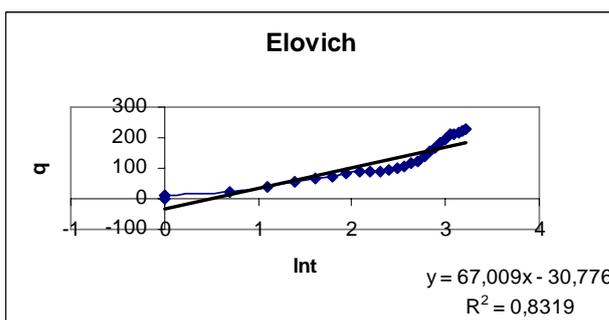
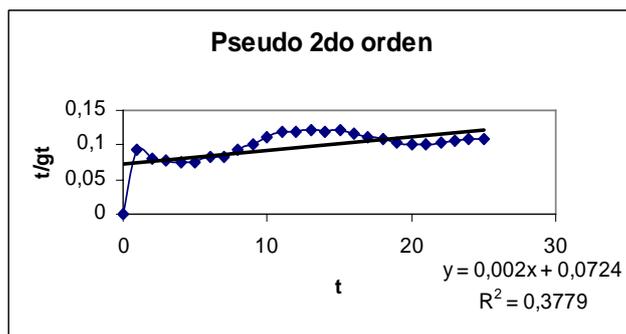
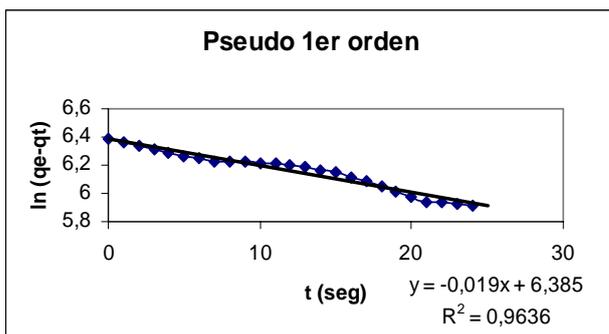


### Anexo 4. Gráficos del análisis cinético de los iones bajo estudio.

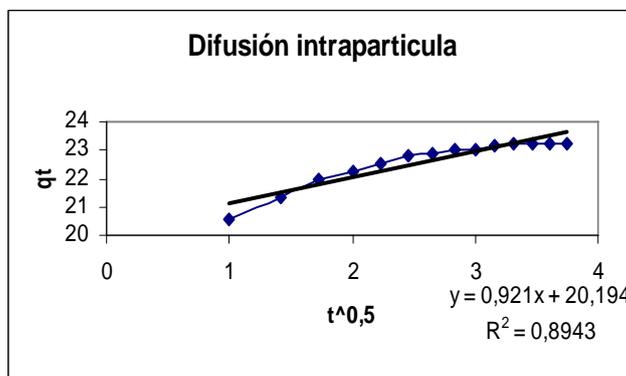
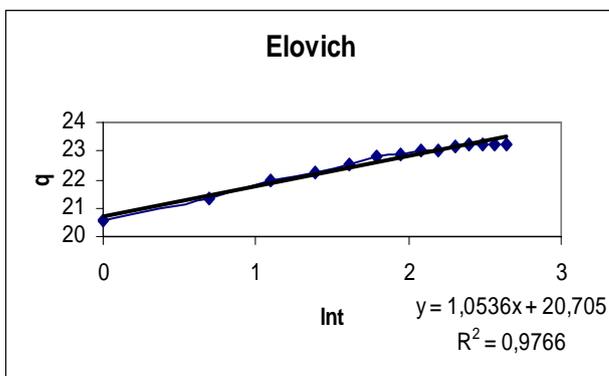
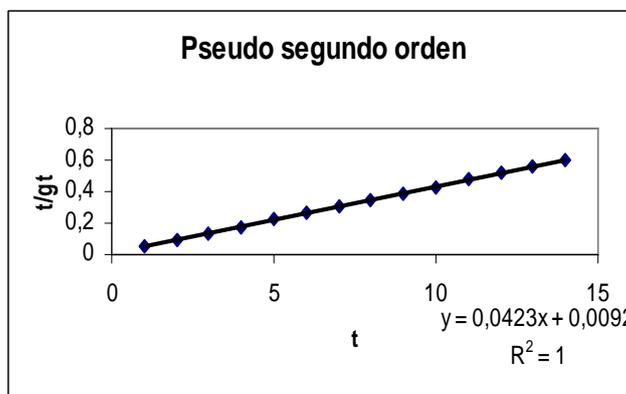
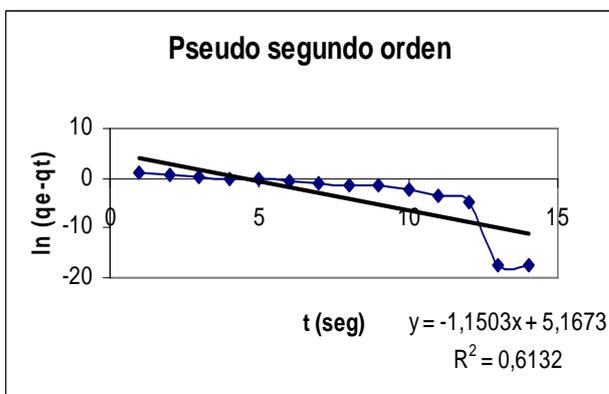
Cinética. Difusión intrapartícula. Modelo de Elovich. Pseudo primer orden y de pseudo segundo orden.

#### Plomo (Pb (II)).

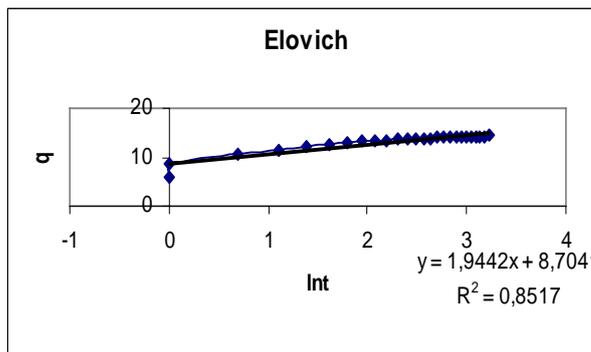
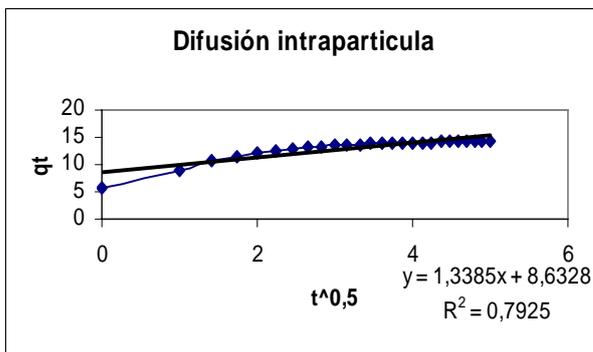
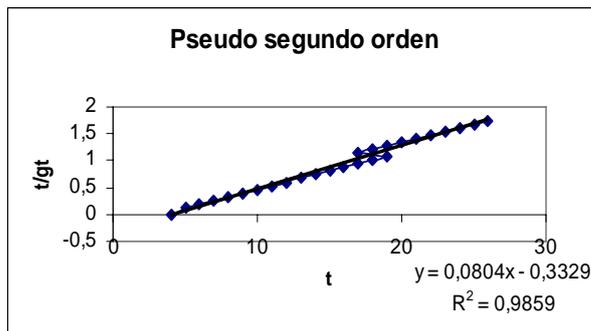
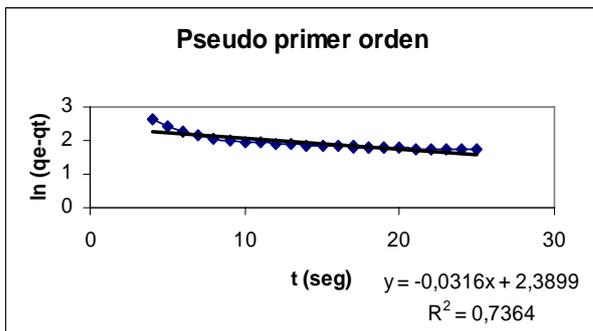




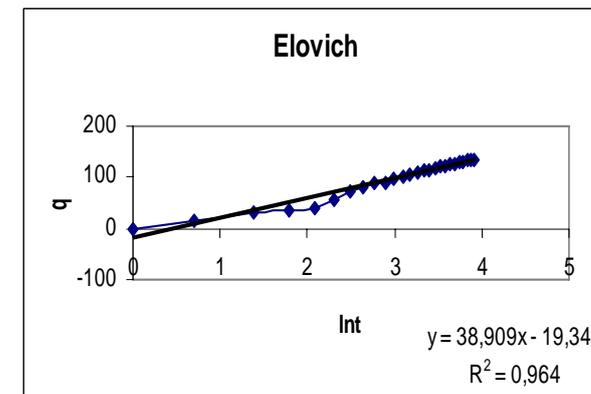
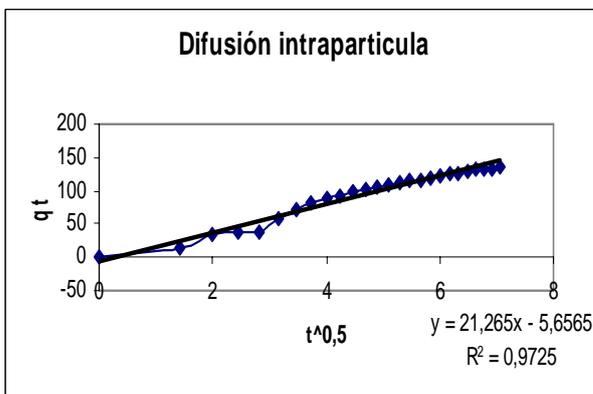
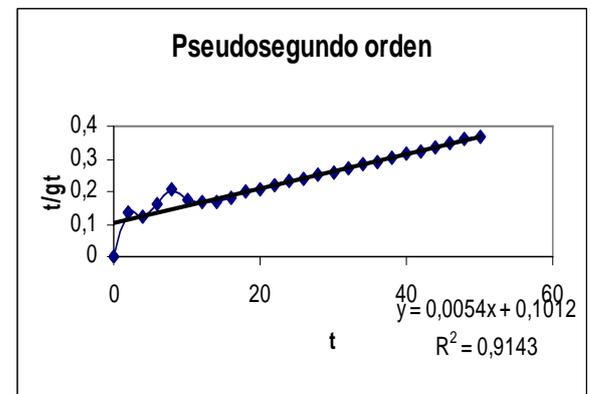
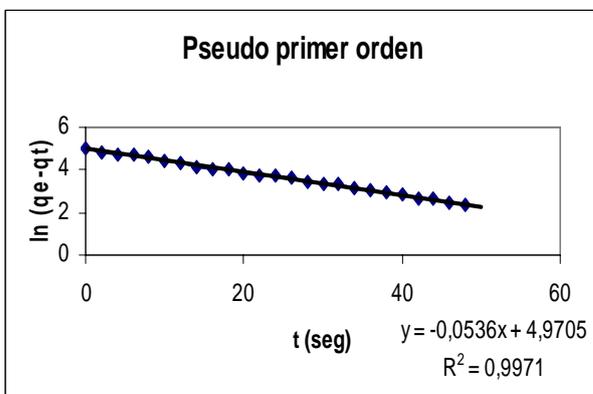
**Cádmio (Cd (II)).**



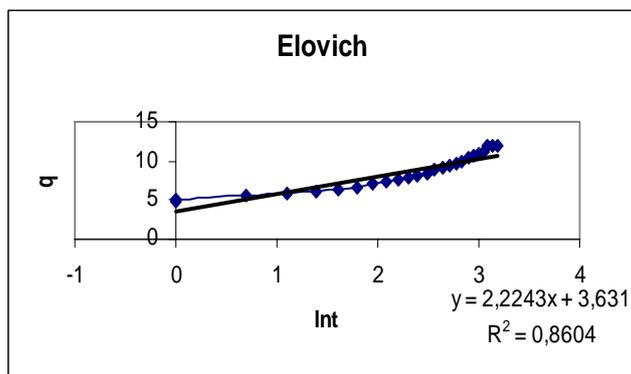
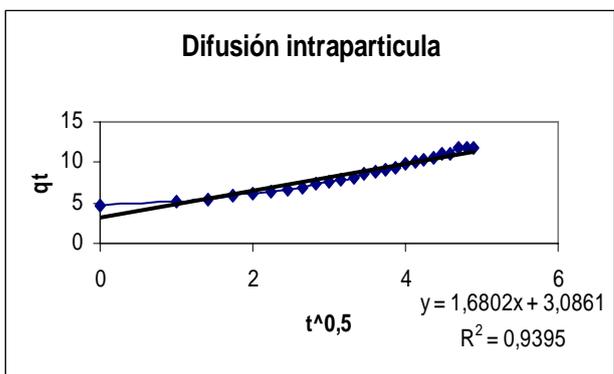
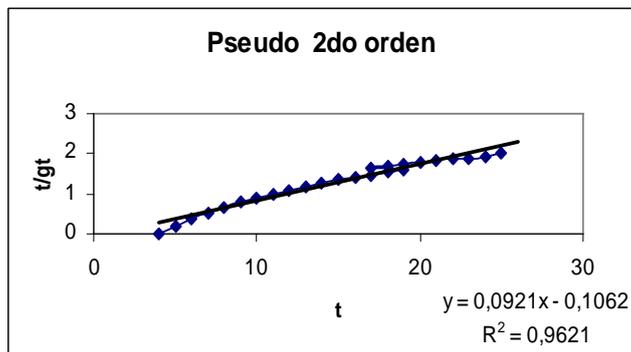
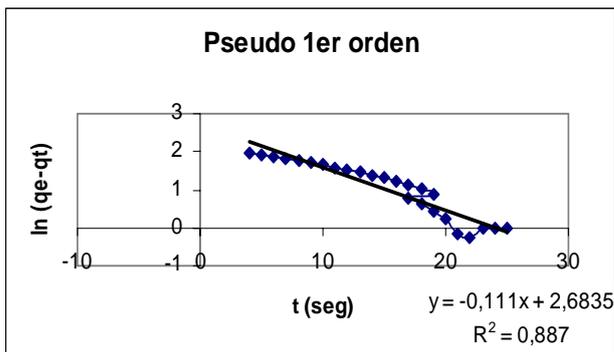
**Cobalto (Co (II)).**



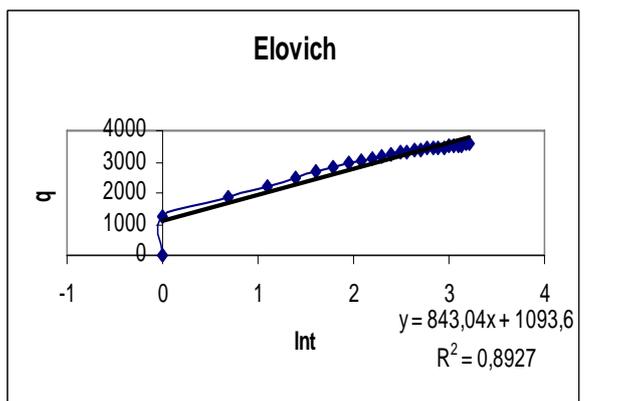
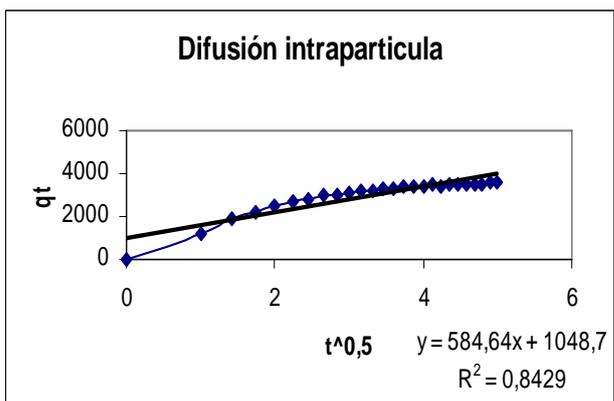
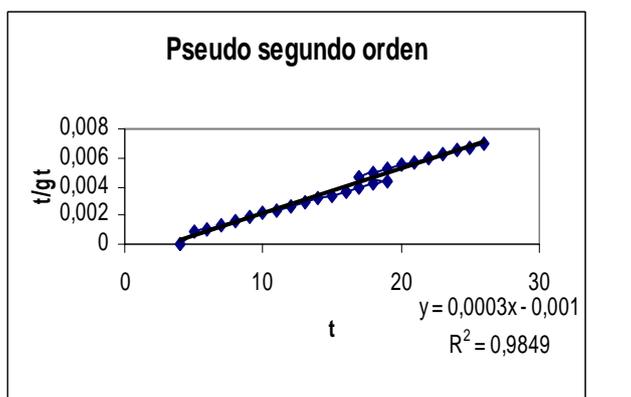
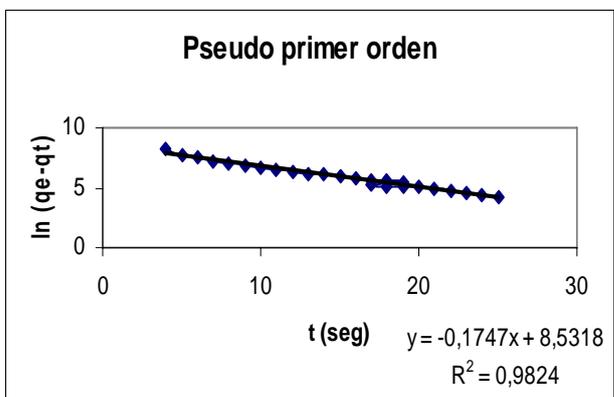
**Cobre (Cu (II)).**



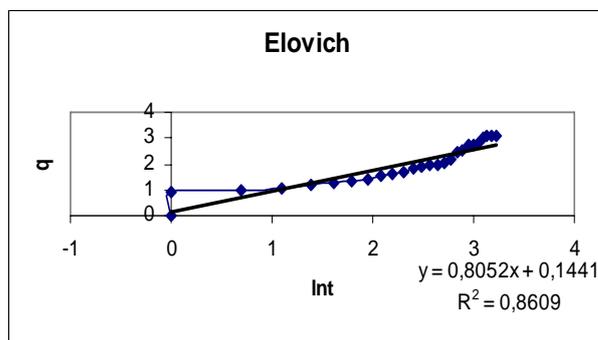
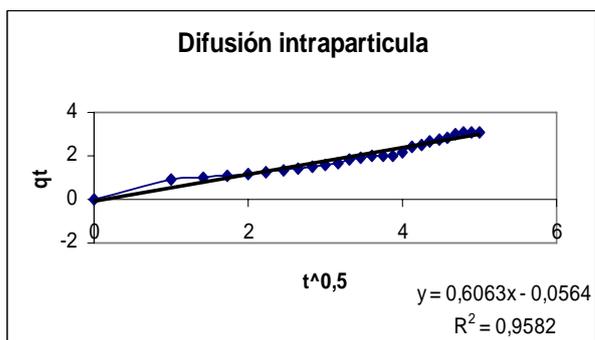
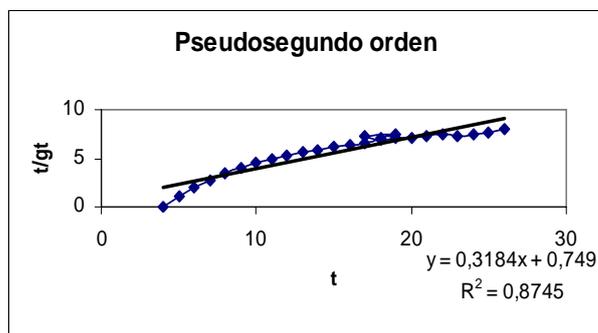
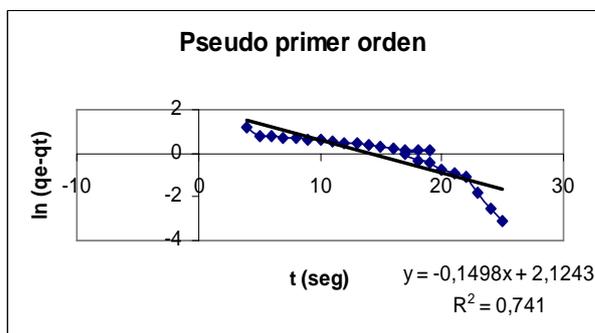
**Mercurio (Hg (II)).**



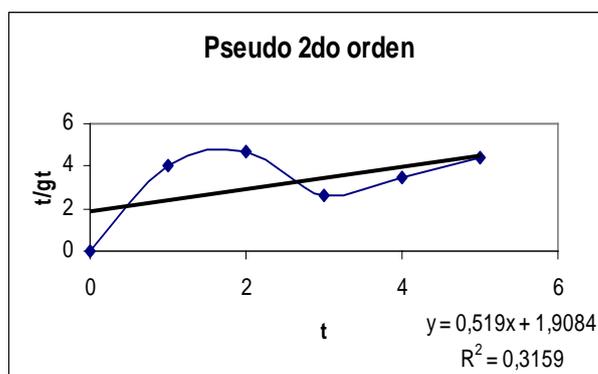
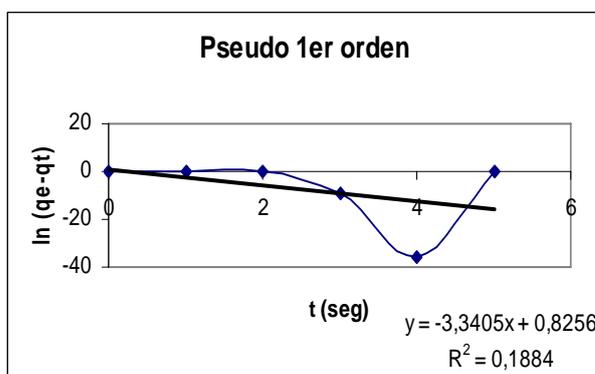
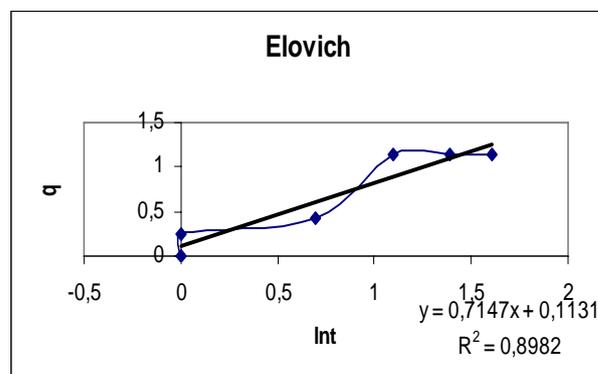
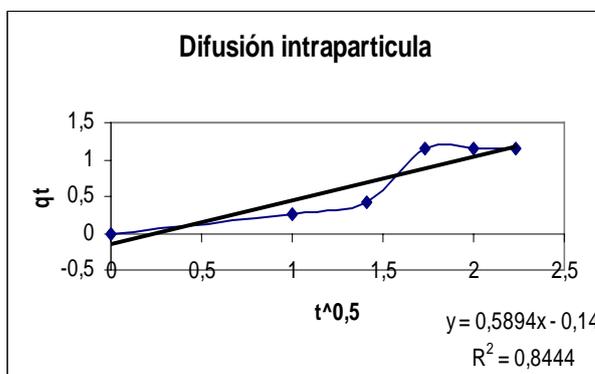
**Níquel (Ni (II)).**



Zinc (Zn (II)).

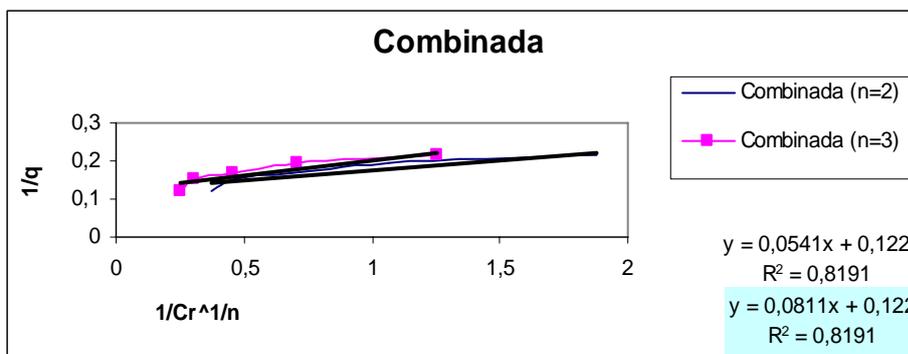
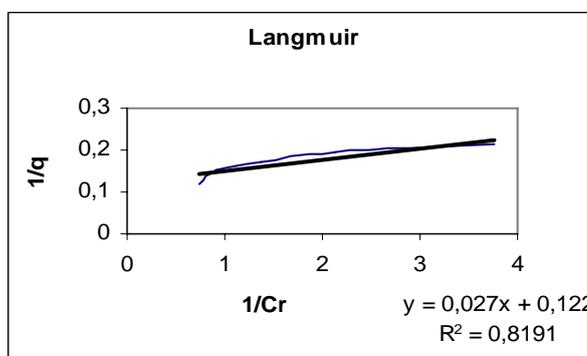
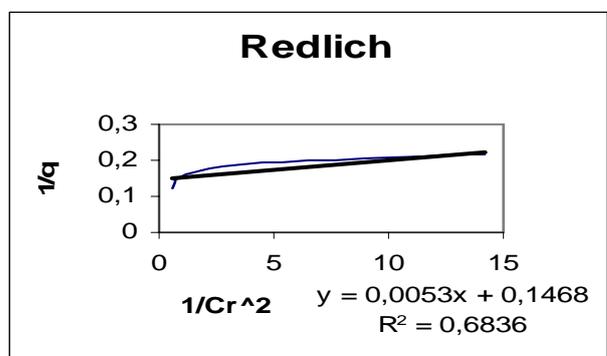
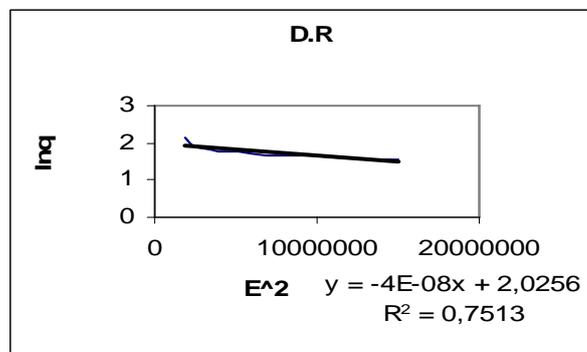
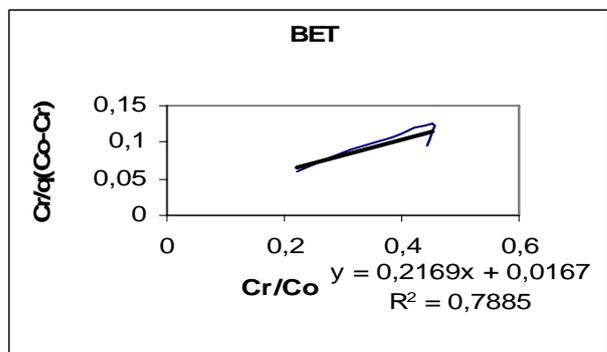
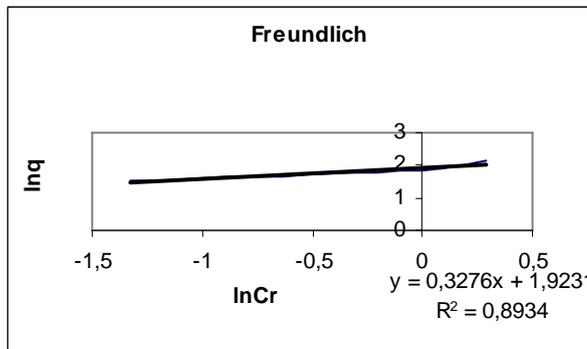
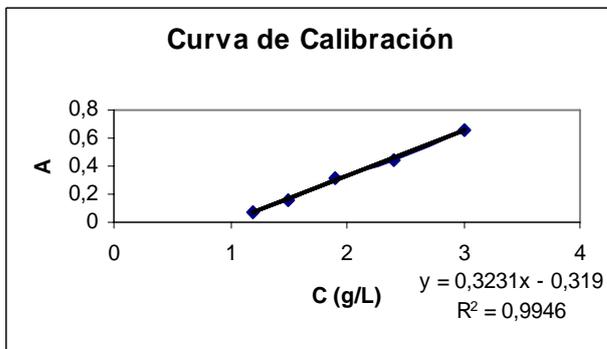


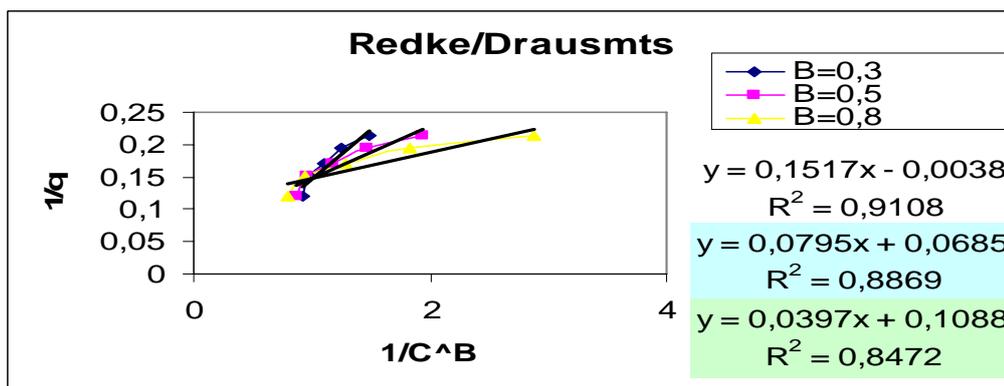
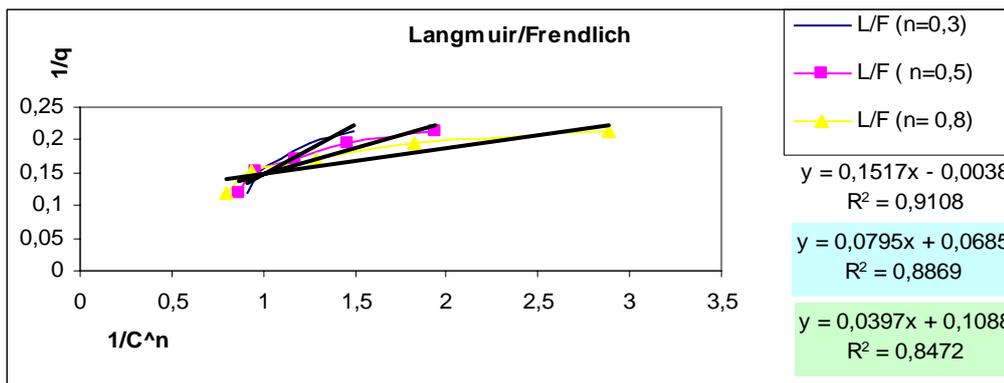
Uranilo ( $UO_2^{2+}$ ).



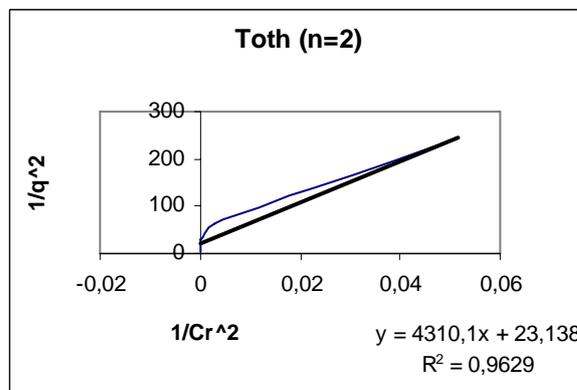
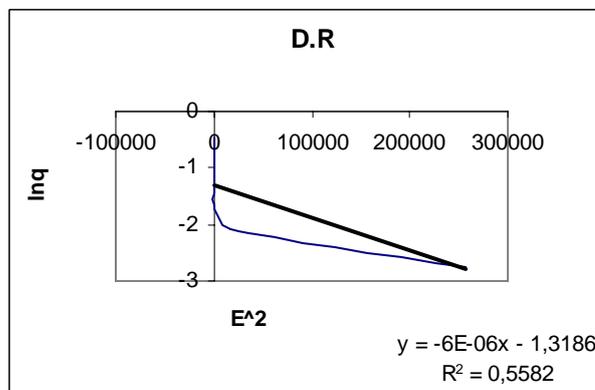
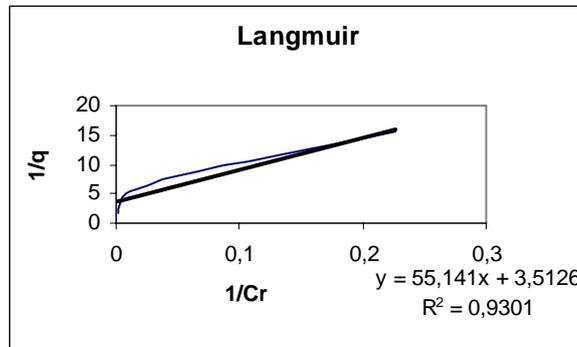
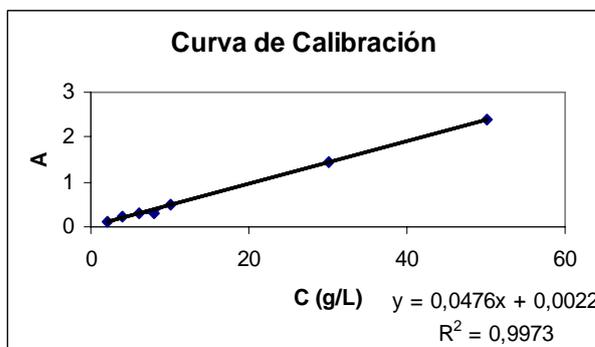
Anexo 4. Gráficos de los modelos termodinámicos de cada ion en estudio.

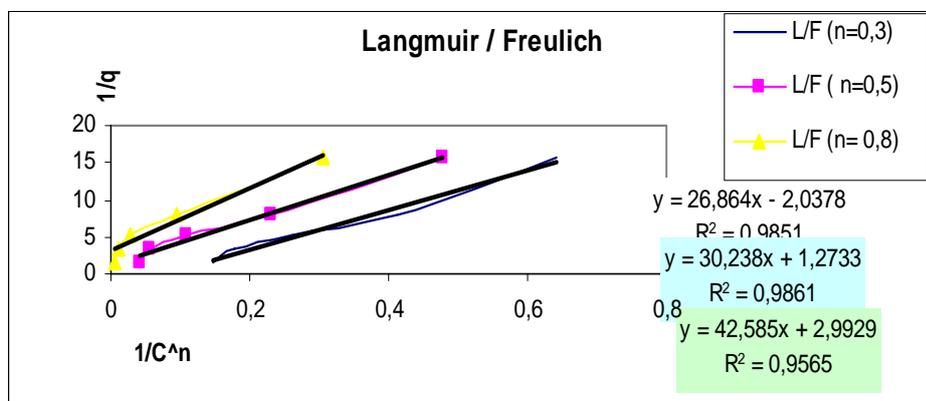
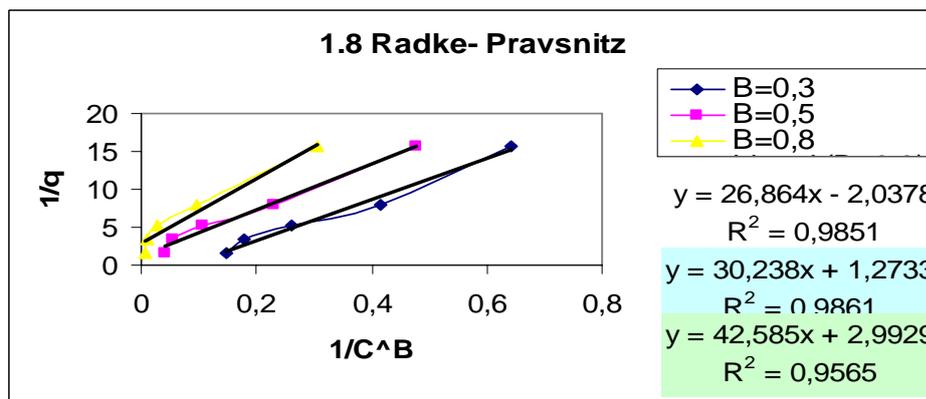
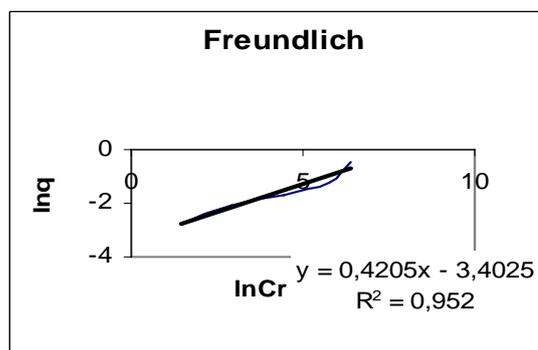
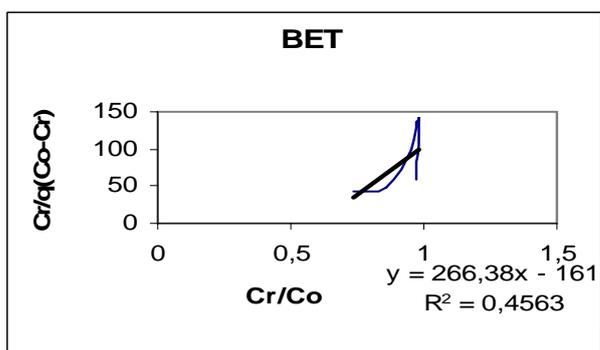
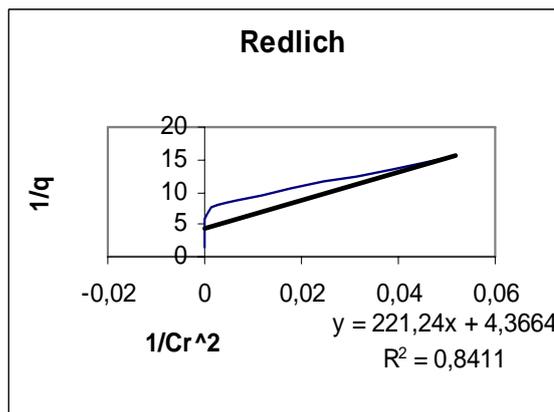
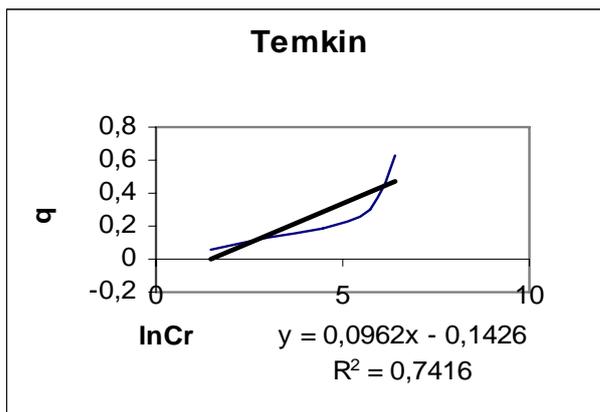
Plomo (Pb (II)).

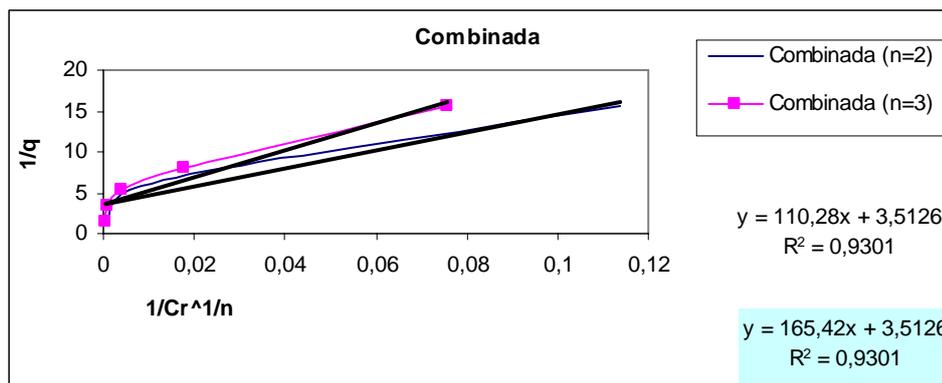




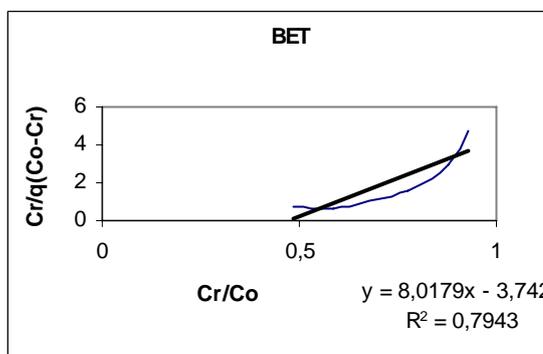
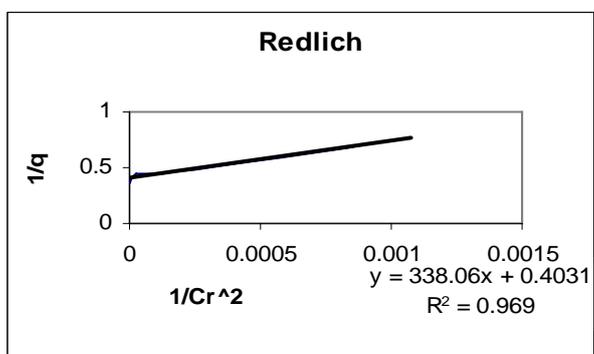
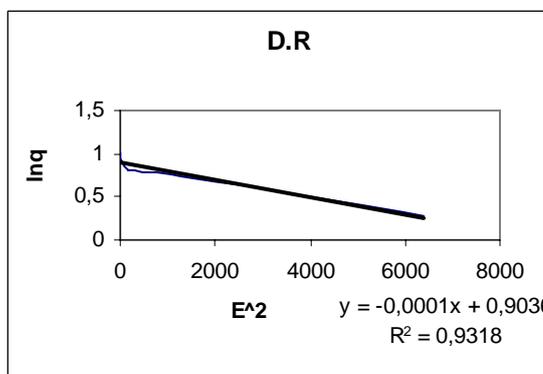
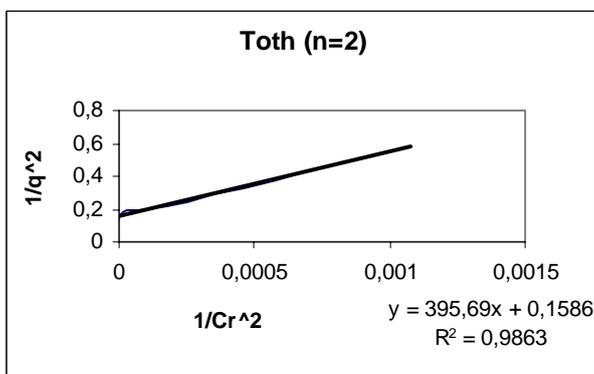
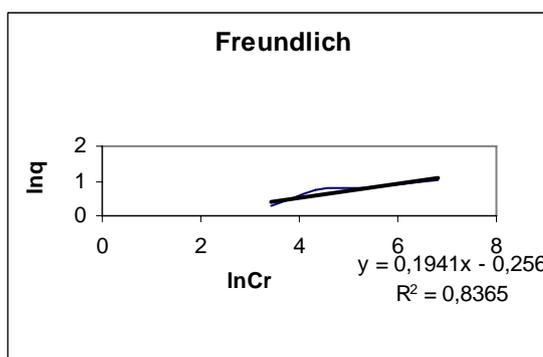
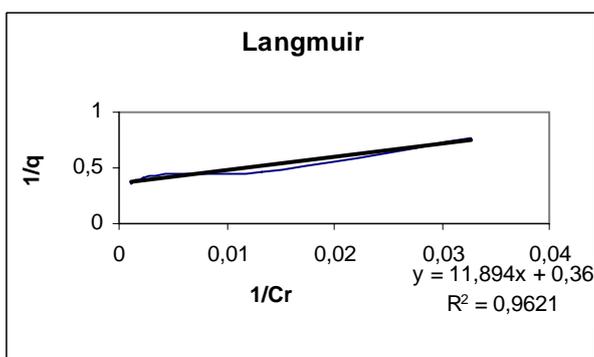
**Cadmio (Cd (II)).**

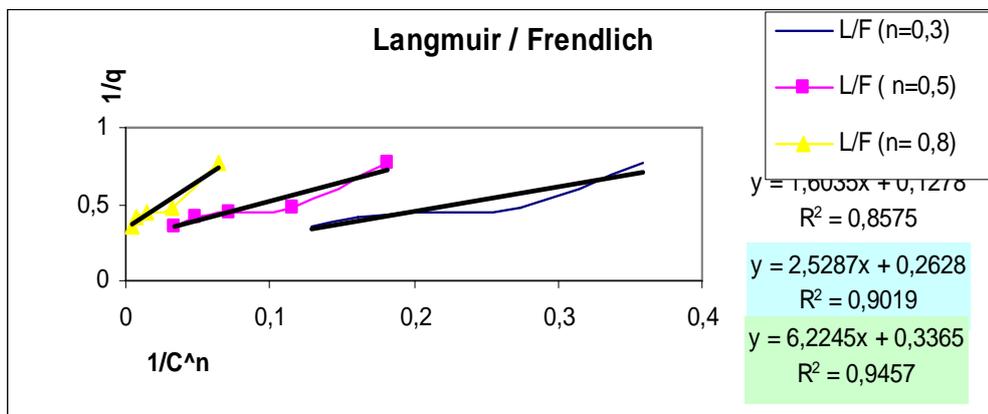
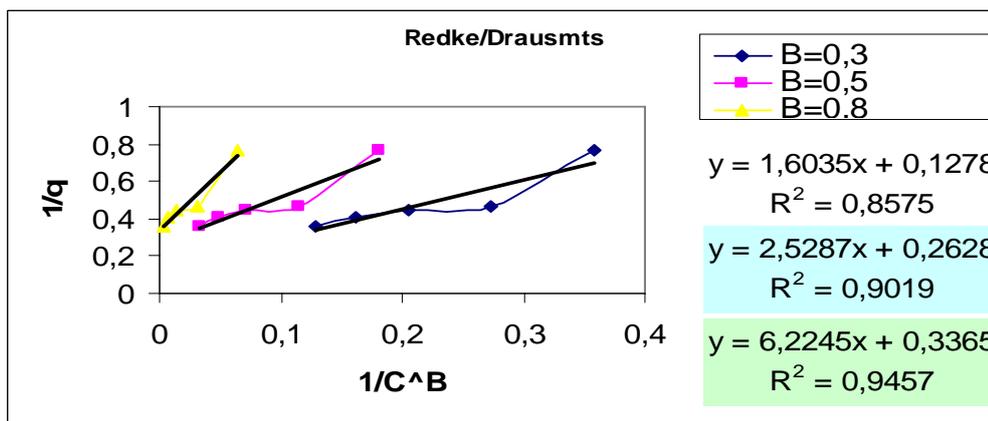
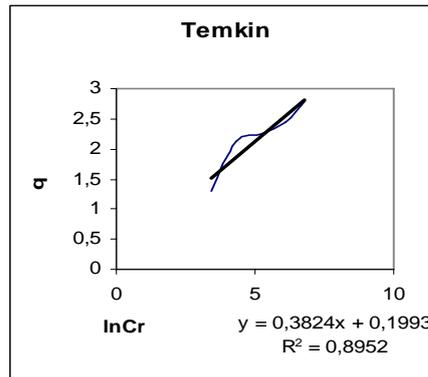
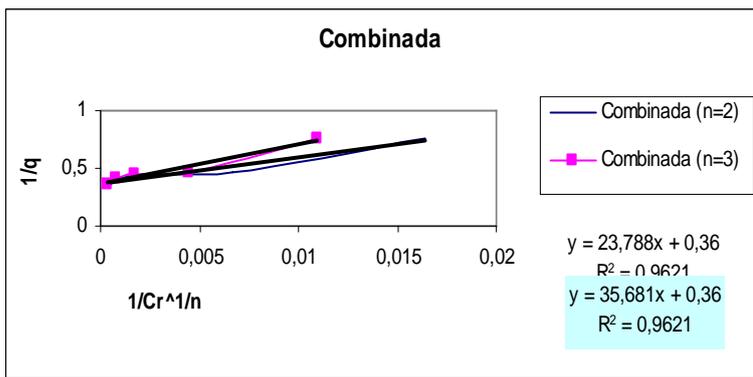




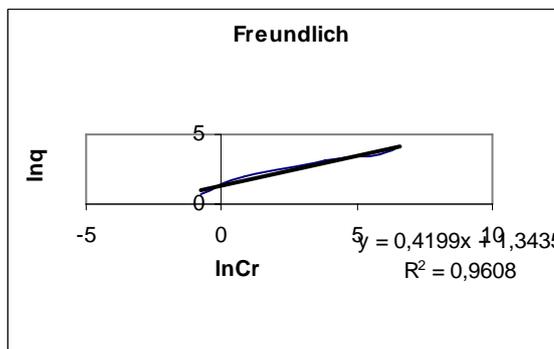
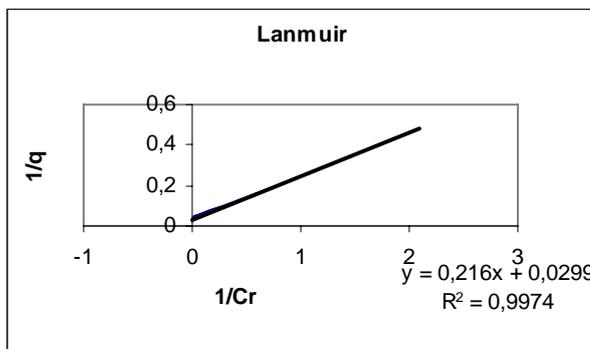


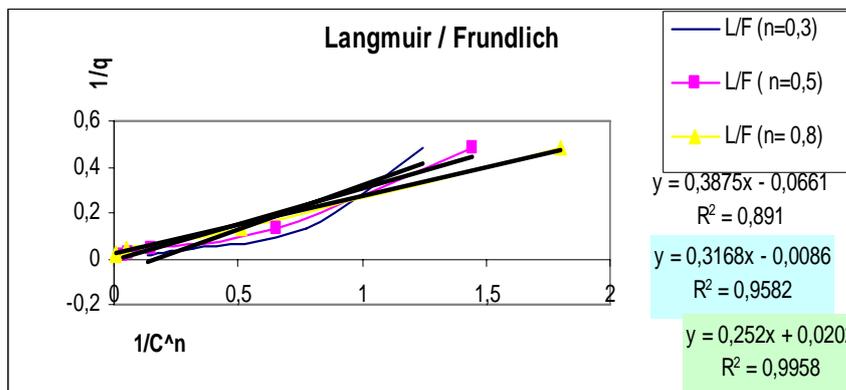
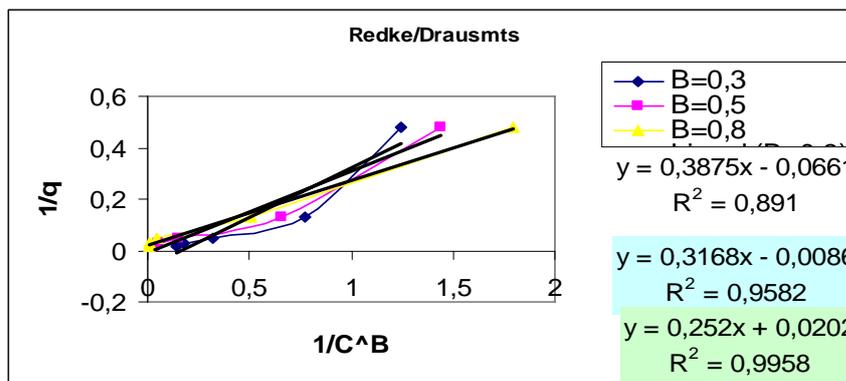
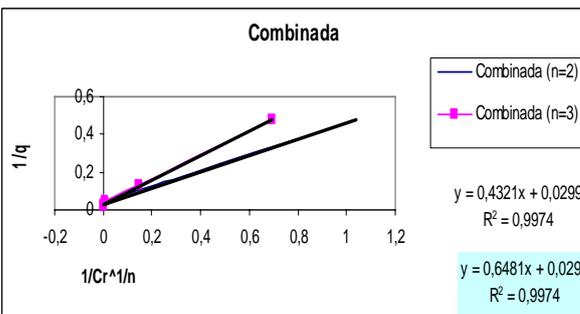
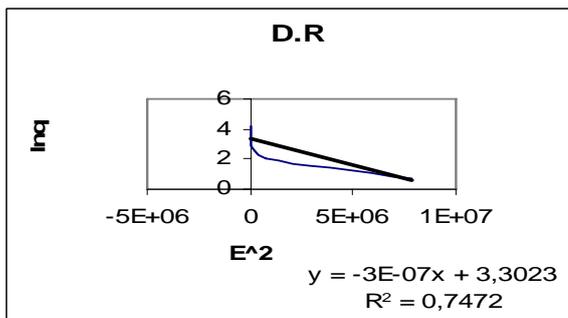
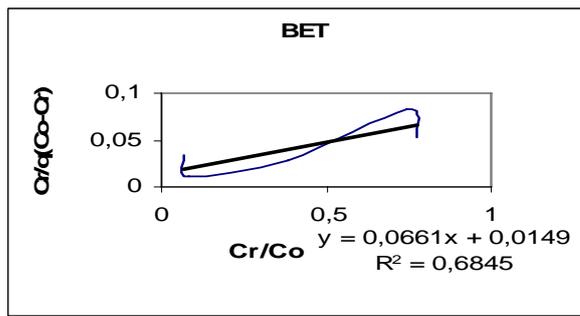
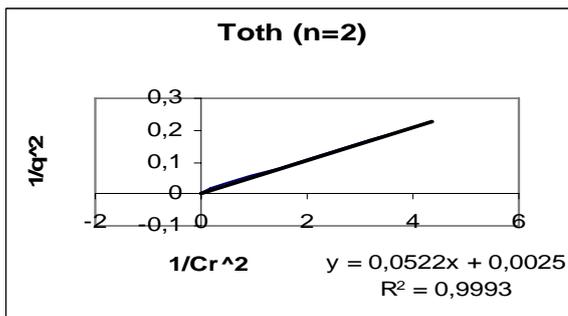
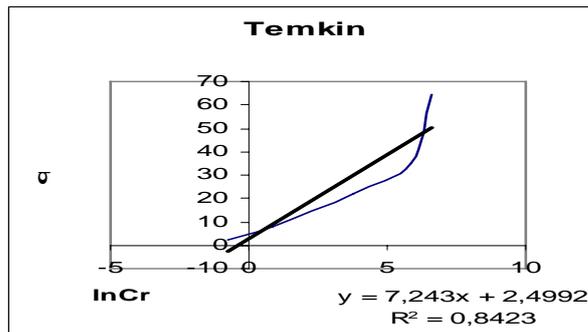
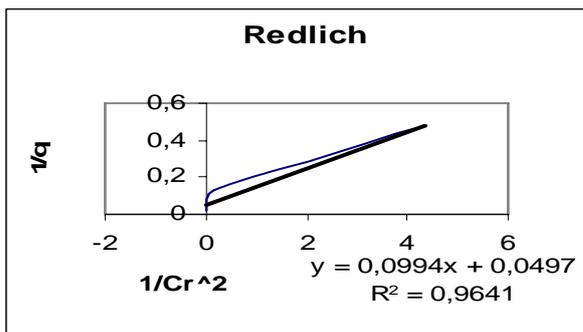
**Cobalto (Co (II)).**



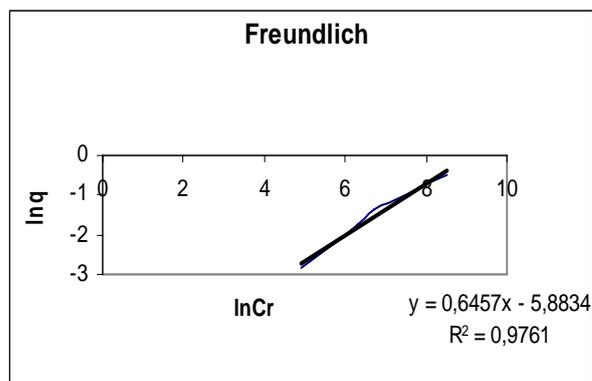
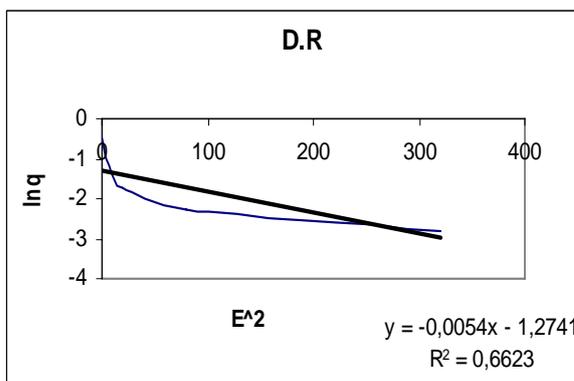
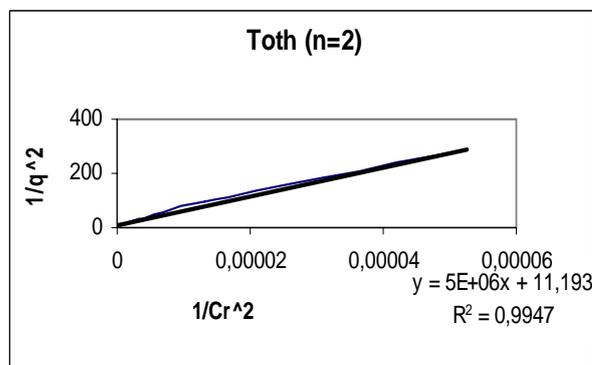
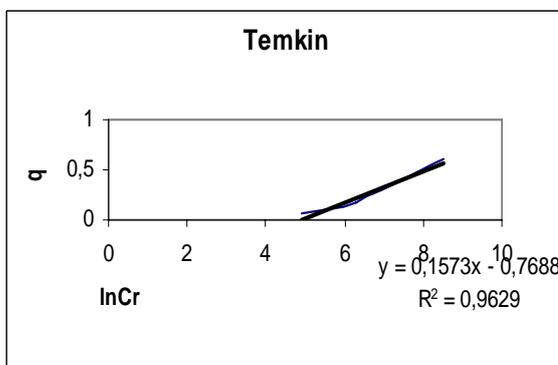
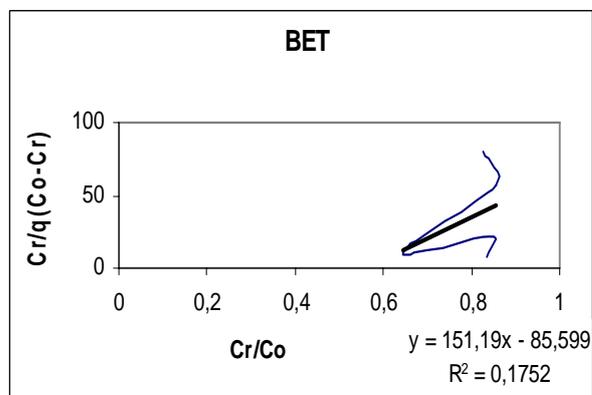
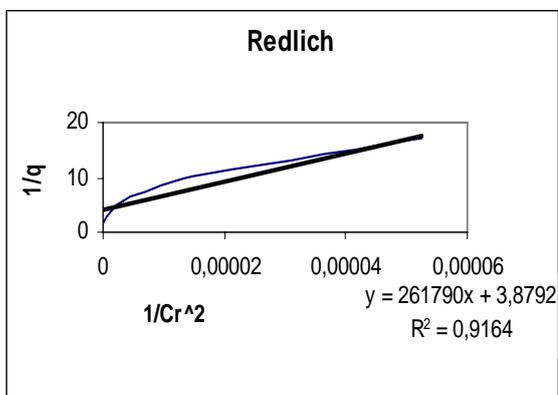
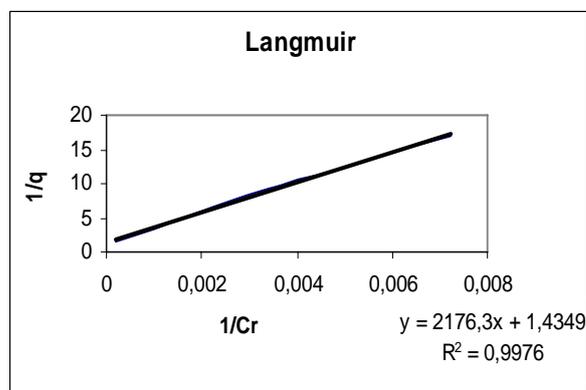
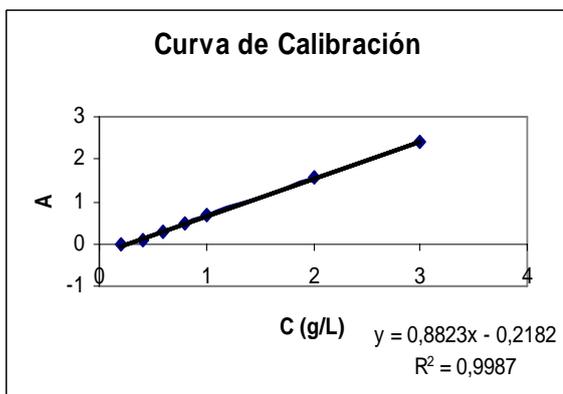


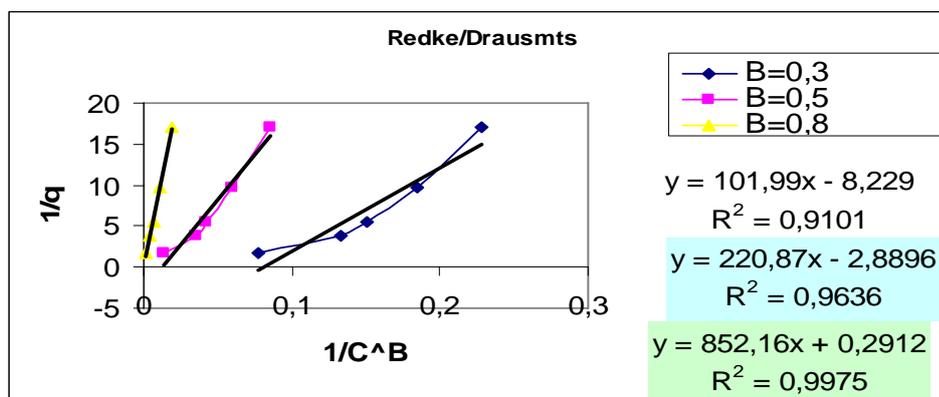
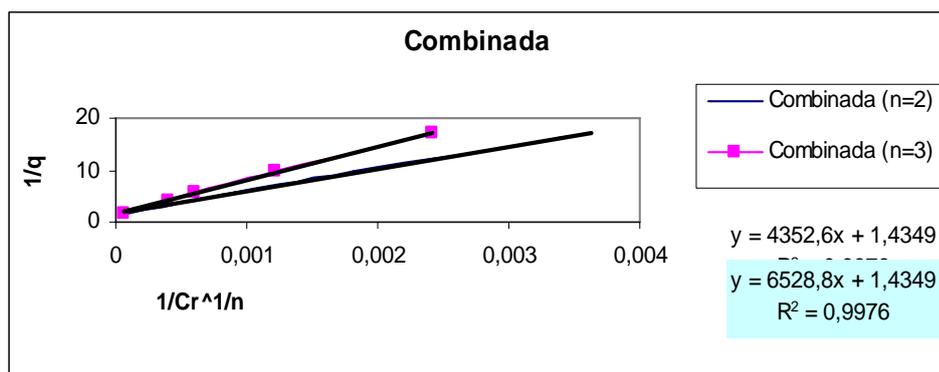
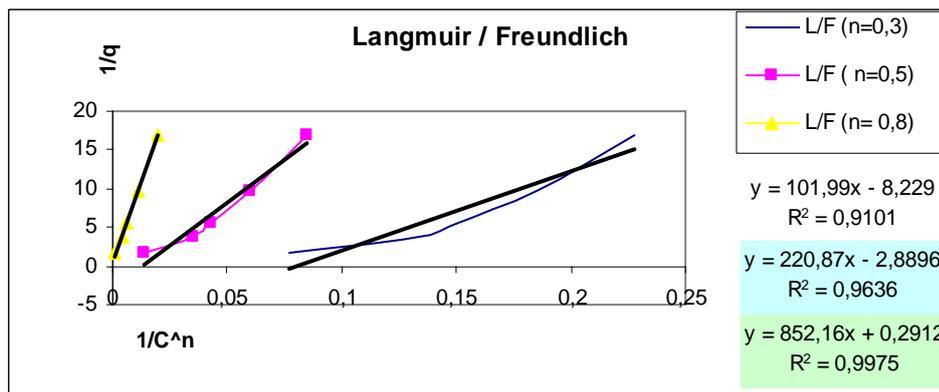
**Cobre (Cu (II)).**



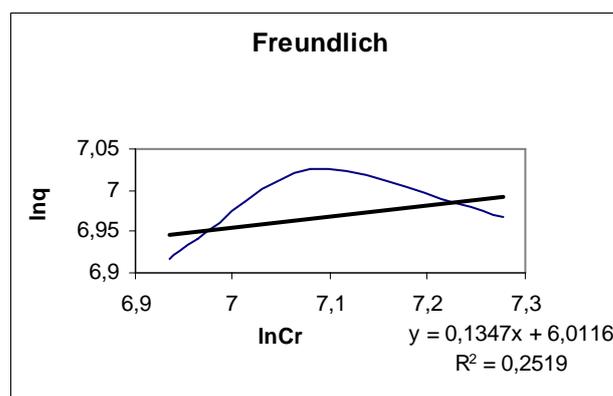
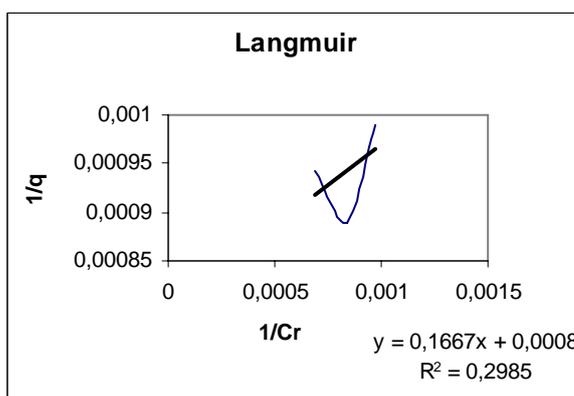


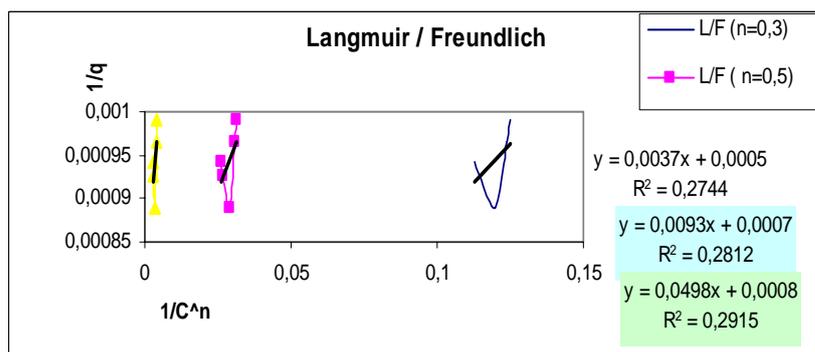
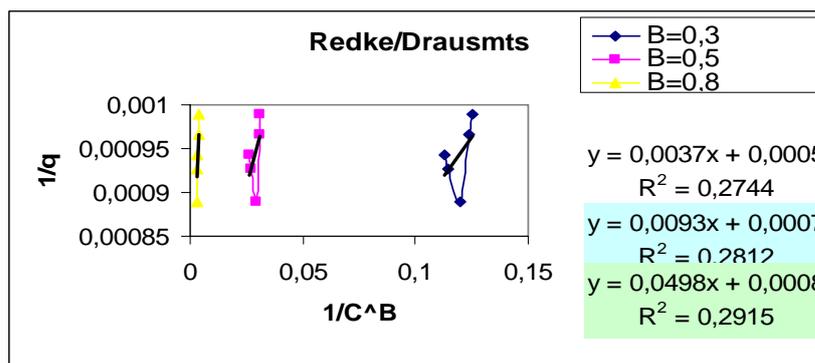
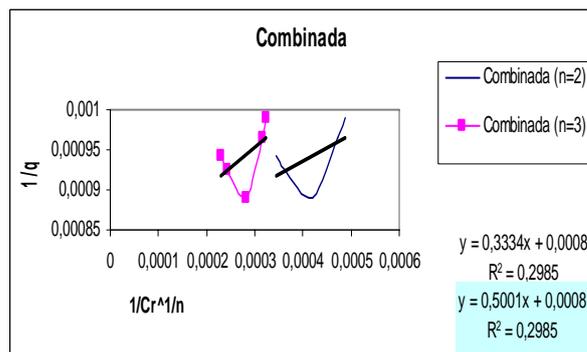
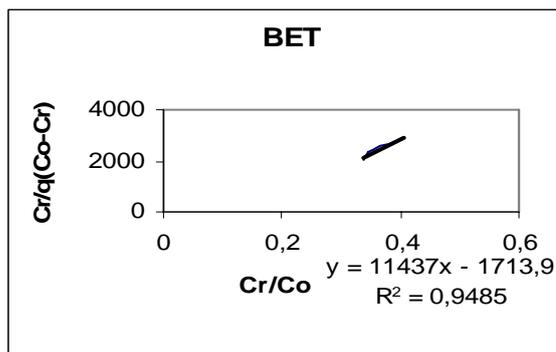
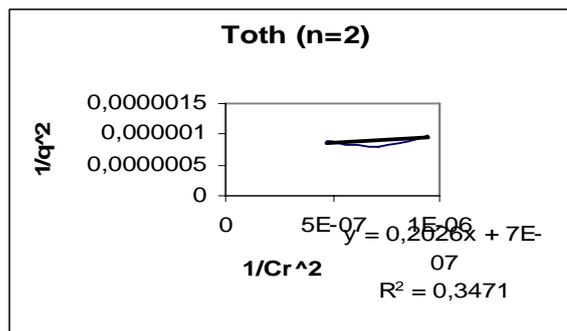
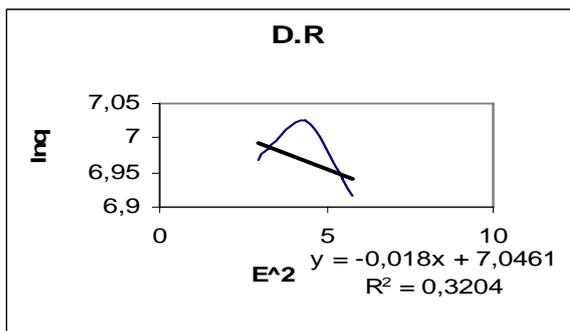
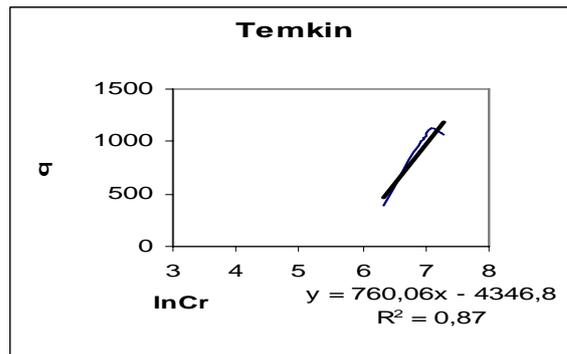
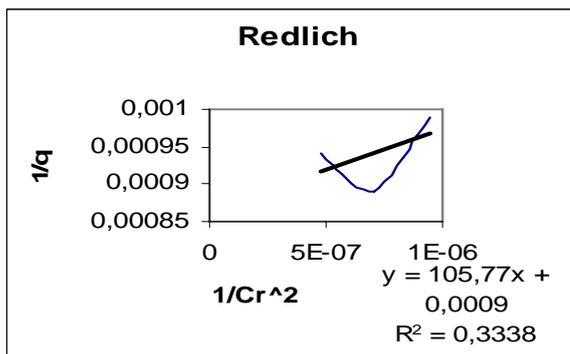
Mercurio (Hg (II)).



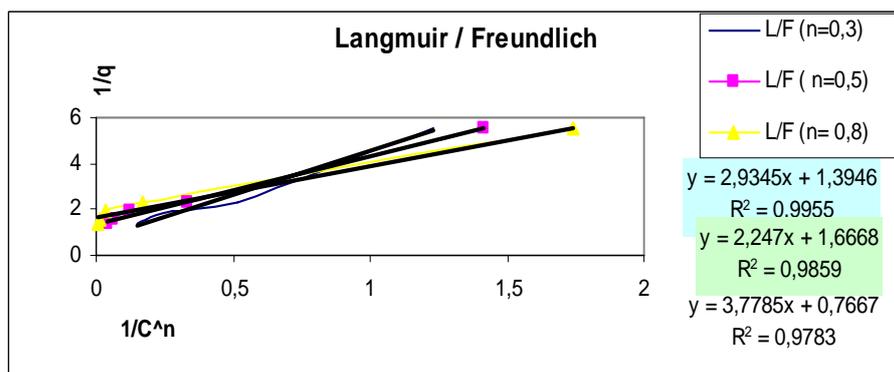
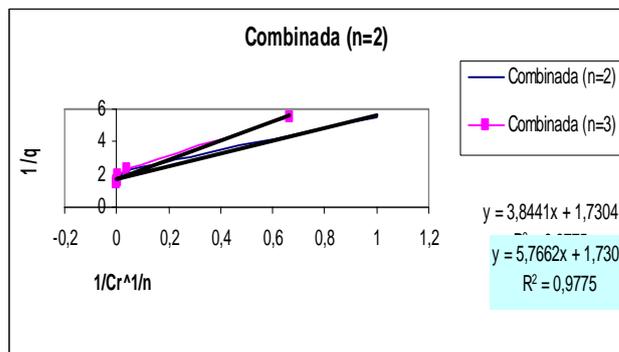
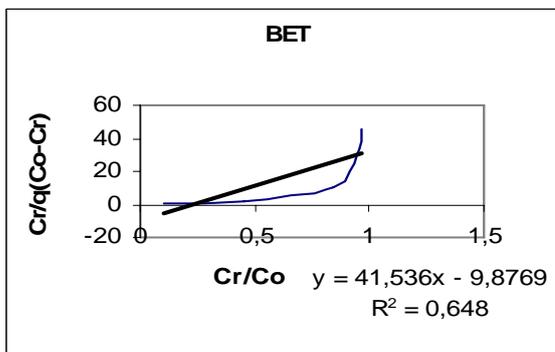
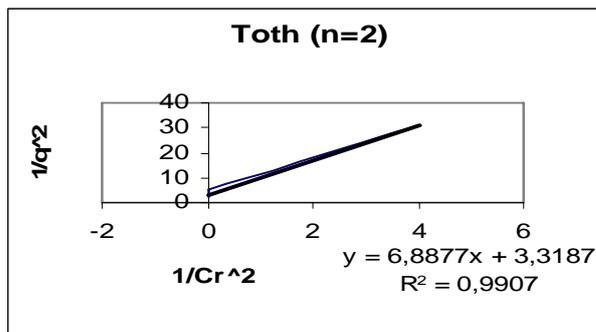
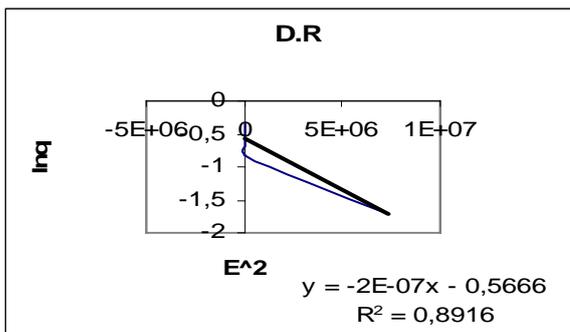
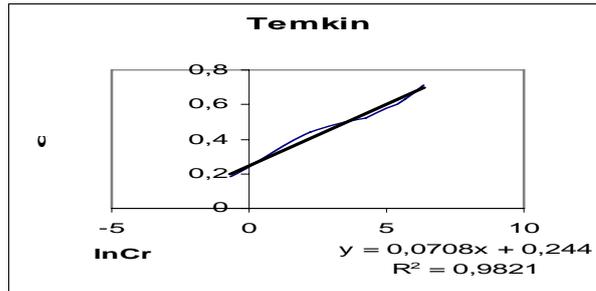
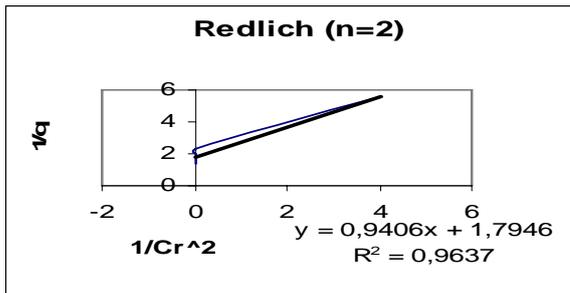
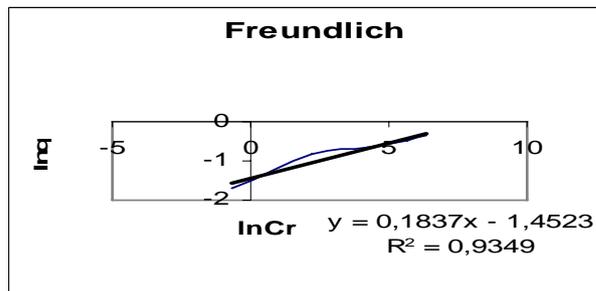
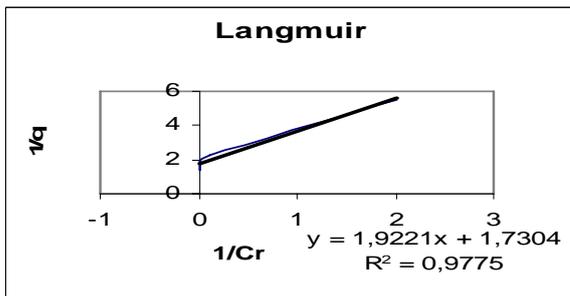


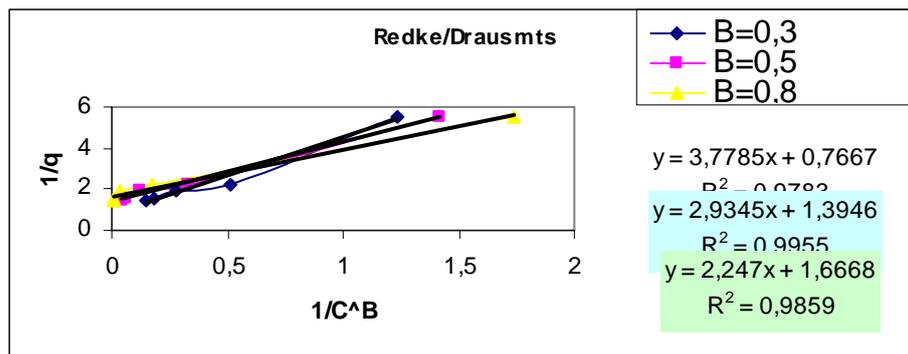
**Níquel (Ni (II)).**





Zinc (Zn (II)).





Uranilo ( $UO_2^{2+}$ ).

