Universidad Central "Martha Abreu" de Las Villas. Facultad de Química-Farmacia. Departamento de Licenciatura en Química.



Trabajo de Diploma

Título: Obtención, caracterización y empleo como sorbente del silicato de magnesio amorfo hidratado.

Autora: Lisdelys González Rodríguez.

Tutor: Dr. Julio Omar Prieto García.

Curso 2008-2009







A mi abuela



Es difícil plasmar en pocas palabras mi agradecimiento hacia todas las personas que han compartido las numerosísimas horas necesarias para concluir el trabajo. Por ello, en las próximas líneas voy a tratar de expresarles mi gratitud, en el convencimiento de que sus aportaciones han hecho más fácil el camino.

En primer lugar mi agradecimiento a mi tutor Dr. Julio Omar Prieto García por su tiempo, entrega y constante trabajo en el desarrollo y dirección de esta memoria.

No quiero dejar de nombrar a las personas que han estado compartiendo conmigo todo este tiempo brindando ánimo, ayuda y amistad:

Yoan Hidalgo Rosa
Manuel Alejandro Treto Suárez
Oscar Martínez Santiago
Reinier Tumbarell Silva
Luis Manuel Peralta González
Yoslainy Echevarría Valdéz

Del mismo modo, quiero reconocer a Angel Mollineda Trujillo su dedicación y el esfuerzo que ha dedicado a la preparación de esta tesis.

Nunca le agradeceré lo suficiente a Juan, sin él no hubiera sido posible.

Gracias a Yanet, Berta, Olga, Nuris y la familia Treto por su valiosa ayuda, consejos y cooperación, imprescindibles para la conclusión de este trabajo.

Sin olvidar mis padres, que me han animado y comprendido haciendo más agradables los momentos difíciles.

A M. C., por el motivo.

Lista de abreviaturas y símbolos.

A_{efectiva}: efectividad de la absorción. (%)

a_r: constante de la isoterma de Redlich.

a_{r-p}: constante de la isoterma de Radke-Prausnitz.

A_T: constante de energía de la isoterma de Tempkin.

b: constante de Langmuir-Freundlich.

b_c: constante de la isoterma Combinada.

b_L: constante de la isoterma de Langmuir.

b_{r-p}: constante de la isoterma de Radke-Prausnitz.

b_r: constante de la isoterma de Redlich.

 B_T : constante de energía relacionada con el calor de adsorción, isoterma de Tempkin. (dm 3 /g)

b_T: constante relacionada con la energía de la isoterma de Tempkin. (Jmol¹-)

C: compresibilidad (%).

C_e: concentración de equilibrio. (mg/L)

C_o: concentración inicial de la solución. (mg/L)

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

Cte: Constante ecuación de Van't Hoff.

d: diámetro del vástago.

da: densidad aparente (g/ml).

d_{apr}: densidad aparente por aprisionamiento (g/ml).

D_{ef}: difusividad efectiva.

d_{liq}: densidad del líquido.

d_{pic}: densidad picnométrica (g/ml).

d_r: densidad real.

D_T: difusividad teórica.

E: potencial de Polanyi.

g: masa del polvo.

 ΔH_d : calor de disociación.

h₁: velocidad inicial de adsorción.

k_a: constante de velocidad para la adsorción.

K_B: constante relacionada con el calor de adsorción de la isoterma de BET.

K_d: constante de velocidad para la desorción.

K_{dis}: coeficiente de distribución (L/g).

K_F: constante de la isoterma de Freundlich.

k_i: constante de velocidad de adsorción del proceso de difusión intrapartícula.

K_L: constante de equilibrio del proceso de adsorción, o constante de Langmuir.

K_L-_F: constante de la isoterma de Langmuir- Freundlich.

K_T: constante de la isoterma de Toth.

k₁: constante de velocidad inicial de adsorción de pseudo primer orden.

k₂: constante de velocidad inicial de adsorción de pseudo segundo orden.

L: altura que ocupa el producto.

m: masa de sorbente. (g)

m_{sor}: masa de metal sorbido. (mg)

m_{líq}: masa del líquido.

m_s: masa del sólido.

N_A: número de Avogadro.

N: número total de posiciones de adsorción en la superficie.

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

nm: nanómetro.

 N_1 y N_2 : área de la molécula de azul de metileno.

P: porosidad (%)

pH: potencial hidrogeniónico.

PI: producto iónico.

q: capacidad de adsorción. (mg/g)

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

q_m: capacidad de adsorción máxima.

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

R: constante real de los gases. (Jmol/K)

r_m: Radio medio de poro.

rpm: revoluciones por minuto.

S: superficie específica. (m²/g).

T: temperatura. (K)

t: tiempo.

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

UV-VIS: ultravioleta visible.

V: volumen de solución utilizado. (L)

V_p: volumen de poro (m³/Kg.).

V_{pic}: volumen del picnómetro.

v_f: velocidad de flujo (gcm⁻²s⁻¹).

X_e: masa de equilibrio.

X_i: masa inicial

X_o: masa final deshidratada.

θ: fracción cubierta por moléculas adsorbidas.

β: constante del modelo de Radke-Prausnitz.

 β_e : coeficiente relativo a la energía de adsorción del modelo Dubinin-Radushkevich.

β_s: constante de sorción. (g/mg)

Γ: tortuosidad.

α: velocidad inicial de sorción. (mg/ min.)

π: número de réplicas.



Índice:

Resumen Abstract Introducción......1 Capítulo I. Revisión bibliográfica. 1- Silicatos 1.2.1-Silicatos amorfos......9 1.2.2-Técnicas para caracterizar silicatos amorfos...... 10 1.4- Adsorción 1.6- Isotermas de adsorción. 1.7.1-Definición. Características generales......18 Conclusiones parciales......22 Capítulo II. Materiales y métodos.

2.4-Parámetros físicos
2.5-Análisis térmico
2.6-Curva de secado
2.6.1-Difusión efectiva y teórica
2.6.2 Radio y volumen medio de poro
2.7-Análisis infrarrojo cualitativo del silicato de magnesio
2.8-Difracción de rayos –x28
2.9-Superficie específica
2.9.1-Otros factores calculados
2.10-Modelos cinéticos.
2.11-Modelos termodinámicos
2.11.1- Modelo de Langmuir
1.11.2- Modelo de Freundlich
1.11.3-Modelo de BET
1.11.4-Modelo de Tempkin
2.12-Otros modelos termodinámicos
Conclusiones parciales36
Conclusiones parciales30
Conclusiones parcialesso
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados. 3.1-Diseño experimental
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados. 3.1-Diseño experimental
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.3.1-Diseño experimental373.2-Análisis químico373.3-Calor de disociación37
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.3.1-Diseño experimental373.2-Análisis químico373.3-Calor de disociación373.4-Capacidad de intercambio iónico aparente38
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.3.1-Diseño experimental373.2-Análisis químico373.3-Calor de disociación373.4-Capacidad de intercambio iónico aparente383.5-Comportamiento químico38
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.3.1-Diseño experimental373.2-Análisis químico373.3-Calor de disociación373.4-Capacidad de intercambio iónico aparente383.5-Comportamiento químico383.6-Parámetros físicos39
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.3.1-Diseño experimental373.2-Análisis químico373.3-Calor de disociación373.4-Capacidad de intercambio iónico aparente383.5-Comportamiento químico383.6-Parámetros físicos393.7-Análisis térmico39
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.3.1-Diseño experimental.373.2-Análisis químico.373.3-Calor de disociación.373.4-Capacidad de intercambio iónico aparente.383.5-Comportamiento químico.383.6-Parámetros físicos.393.7-Análisis térmico.393.8-Curva de secado.40
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.3.1-Diseño experimental.373.2-Análisis químico.373.3-Calor de disociación.373.4-Capacidad de intercambio iónico aparente.383.5-Comportamiento químico.383.6-Parámetros físicos.393.7-Análisis térmico.393.8-Curva de secado.403.8.1- Difusividad efectiva y teórica.41
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados. 3.1-Diseño experimental. 37 3.2-Análisis químico. 37 3.3-Calor de disociación. 37 3.4-Capacidad de intercambio iónico aparente. 38 3.5-Comportamiento químico. 38 3.6-Parámetros físicos. 39 3.7-Análisis térmico. 39 3.8-Curva de secado. 40 3.8.1- Difusividad efectiva y teórica. 41 3.8.2 Radio y volumen medio de poro. 41
Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.3.1-Diseño experimental373.2-Análisis químico373.3-Calor de disociación373.4-Capacidad de intercambio iónico aparente383.5-Comportamiento químico383.6-Parámetros físicos393.7-Análisis térmico393.8-Curva de secado403.8.1- Difusividad efectiva y teórica413.8.2 Radio y volumen medio de poro413.9-Análisis infrarrojo cualitativo42

3.13-Estudio cinético	45
3.13.1-Resultados de los parámetros cinéticos	47
3.14-Estudio termodinámico	48
Conclusiones parciales	52
Conclusiones finales	53
Recomendaciones	54
Bibliografía	55
Anexos	



Resumen

En este trabajo se desarrolla la síntesis del compuesto silicato de magnesio amorfo hidratado, sólido poroso, de color blanco, térmicamente estable. A este producto inorgánico se le efectuó un parcial análisis químico, junto al análisis de algunos de sus parámetros físicos para su caracterización y definición. Los parámetros físicos medidos son: densidad real, densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, porosidad, compresibilidad, y velocidad de flujo. También se calculan los valores de calor de disociación, difusividad efectiva y teórica, producto iónico, superficie específica, radio y volumen medio de poro. Se utiliza un amplio espectro de técnicas de análisis, tales como, la espectroscopía de absorción atómica, la difracción de Rayos-X, los análisis térmicos, análisis infrarrojo cualitativo, y espectrofotometría UV-VIS.

Se realiza el estudio cinético y termodinámico de adsorción en silicato de magnesio de algunos iones de la primera serie de transición. Como modelos utilizados se encuentra, el modelo cinético de pseudo segundo y pseudo primer orden, el modelo de Elovich, y el modelo cinético de difusión intrapartícula. Ajustándose la cinética de adsorción de los iones cobre (II), níquel (II), hierro (II) y manganeso (II) a un modelo de pseudo segundo orden, mientras el cobalto (II) se ajusta al modelo de Elovich, y el zinc (II) muestra un comportamiento cinético de pseudo primer orden además de evidenciar la difusión intrapartícula. La termodinámica fue ejecutada por espectroscopía de absorción atómica. Los modelos manejados son: Langmuir, BET, Toth, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Langmuir-Freundlich, Redlich, Radke-Prausnitz, Combinado y Tempkin. La adsorción de hierro (II) se puede ajustar al modelo de Langmuir, zinc (II), níquel (II), cobre (II) y cobalto (II) al modelo de Toth, y al modelo termodinámico de Radke-Prausnitz el manganeso(II).



Abstract

In this work the synthesis of a silicate from hydrated amorphous magnesium is carried out. This is a thermally stable white and porous solid. In order to characterize this inorganic product a partial chemical analysis, followed by the analysis of some of its physical parameters were carried out. The following physical parameters were determined: real density, bulk and apparent density, porosity, compressibility and flow rate. The values of dissociation heat, effective and theoretical diffusion, ionic product, specific surface, ratio and half volume of pore were also calculated. A wide range of analytical techniques, such as, atomic absorption spectroscopy, X-Ray diffraction, thermal analyses, qualitative infrared analysis and UV-Vis spectroscopy were used.

A kinetic and thermodynamic study of the adsorption on magnesium silicate of some ions of the first transition series is carried out. The kinetic pattern of pseudo second and pseudo first order, the Elovich pattern and the kinetic pattern of intraparticles diffusion were used in this study. The kinetics of adsorption of the ions copper (II), nickel (II), iron (II) and manganese (II) fit to pseudo second order model. Cobalt (II) follows a Elovich whereas zinc (II) follows a kinetic behaviour of pseudo first order and also shows intraparticle diffusion. Thermodynamic studies were executed by atomic absorption spectroscopy. Used models were: Langmuir, BET, Toth, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Langmuir-Freundlich, Redlich, Radke-Prausnitz, Cocktail and Tempkin. The adsorption of copper (II) and iron (II) followsa Langmuir pattern. Zinc (II), nickel (II) and cobalt (II) follows a Toth pattern and manganese to the thermodynamic pattern of Radke-Prausnitz (II).



Introducción

En la actualidad, gran parte de la investigación del campo de la química está encaminada a la producción de materiales sólidos de distinta naturaleza. Al convertirse los sólidos en sujeto de investigación, aplicación y modificación, se han abierto posibilidades para el mejoramiento de procesos e implementación de técnicas para su obtención y caracterización. La factibilidad de conversión de diferentes recursos de poca utilidad en adsorbentes representa una opción de relevancia económica para el aprovechamiento de los mismos. En diversos procesos industriales, se emplean adsorbentes para eliminar impurezas coloreadas, pigmentos e iones de soluciones. Por lo que, la obtención de adsorbentes a partir de diferentes recursos, es de gran interés dado que permite disponer de los mismos y a la vez obtener productos de valor agregado. Por otro lado, debe considerarse que la disponibilidad de agua potable de buena calidad es un factor importante para preservar la salud de la población. Actualmente las instalaciones de depuración existentes en la mayoría de los centros urbanos controlan estos problemas, pero el creciente desarrollo de la sociedad hace aumentar continuamente la cantidad y tipos de fuentes de contaminación junto al deterioro de la calidad de las aguas. Por lo antes expuesto es preciso el trabajo en la preparación de sólidos con poros en su estructura física, ya que estos se pueden utilizar como adsorbentes, intercambiadores de iones, catalizadores, soportes de catalizadores metálicos y purificadores de líquidos y gases.

Problema científico

Necesidad de implementar una alternativa que permita ampliar las posibilidades de aplicación de silicatos amorfos hidratados, obtenidos por vía sintética para la remoción de algunos metales de la primera serie de transición presentes en el agua.

Luego de identificado el problema se formuló la hipótesis que se pretende demostrar con este trabajo.

Hipótesis

A través de la obtención del silicato de magnesio amorfo hidratado es posible realizar la remoción de algunos metales pesados presentes en el agua ampliando las posibilidades de aplicación de dicho silicato.

Para corroborar dicha hipótesis se trazó el siguiente objetivo general.

Objetivo general

Estudiar desde el punto de vista cinético y termodinámico la sorción de algunos iones de la primera serie de transición en silicato de magnesio amorfo hidratado.

Para materializar este objetivo se trazaron las tareas que a continuación se detallan.

Tareas científico-metodológicas

- Confeccionar una reseña bibliográfica que presente el uso de los silicatos en la sorción de iones pesados, haciendo énfasis en:
 - o Caracterización y propiedades de los silicatos.
 - Modelos cinéticos y termodinámicos de adsorción de iones con sólidos porosos.
- 2. Sintetizar el silicato de magnesio a través del diseño experimental.
- 3. Llevar a cabo la caracterización químico-física del silicato objeto de trabajo.
- 4. Evaluar capacidad de adsorción desde el punto de vista cinético y termodinámico.

Métodos empleados en la investigación.

Los métodos en la síntesis y caracterización del producto obtenido y la adquisición de los datos experimentales en el trabajo de sorción se hacen con técnicas de avanzada.

La preparación del silicato de magnesio esta acorde a la técnica de diseño experimental de gran utilidad en nuestro campo.

El estudio cinético y termodinámico realizado, así como las técnicas empleadas están conforme a la solución del problema planteado y acorde a la solución de las tareas propuestas.

Objetivos específicos

- 1. Sintetizar el silicato de magnesio amorfo hidratado.
- 2. Caracterizar el silicato de magnesio amorfo hidratado.
- 3. Estudiar desde el punto de vista cinético la sorción de algunos iones de carga (M²⁺) de la primera serie de transición.
- 4. Estudiar desde el punto de vista termodinámico la sorción de algunos iones de carga (M²⁺) de la primera serie de transición.

Estructura de las tesis.

El documento recoge los aspectos de mayor interés en: introducción, Capítulo I, revisión bibliográfica, Capítulo II, parte experimental y Capítulo III, los principales resultados obtenidos junto con la discusión de los mismos. La introducción muestra los objetivos, hipótesis del trabajo, tareas científico-metodológicas, así como los métodos empleados en la investigación. La estructura de la revisión bibliográfica está condicionada principalmente por las generalidades y características fundamentales de los silicatos, incluyendo la revisión de los modelos cinéticos y termodinámicos evaluados en el trabajo. La parte experimental describe los métodos y equipos utilizados en la investigación. Los

resultados permiten medir el cumplimiento de los objetivos y el alcance científico de la investigación. Al finalizar el trabajo se presentan las conclusiones acerca de los resultados, las referencias bibliográficas y obras consultadas en la realización del trabajo.



Capítulo I. Revisión bibliográfica

1- Silicatos.

1.1- Generalidades de los silicatos.

Los silicatos son el grupo de minerales de mayor abundancia en la corteza terrestre, pues constituyen más del 75%, formando parte de la mayoría de las rocas, arenas y arcillas. Frecuentemente los suelos se componen de silicatos con complejidades que varían desde la del sencillo óxido de silicio (cuarzo) hasta la de los silicatos de aluminio hidratados, muy complejos, encontrados en los suelos de arcilla.

Químicamente los silicatos son sales del ácido silícico, formados a partir de los dos elementos comunes, el silicio y el oxígeno y tienen elementos accesorios que le dan distintas características.

Los silicatos están subdivididos en base a la estructura cristalina, es decir, por la forma en la cual cada átomo de silicio y de oxígeno están unidos. La unidad básica de esta subdivisión es el tetraedro de silicio y oxígeno. En el tetraedro mencionado la unión de sus iones es 50% iónico y 50% covalente. Como el silicio tiene 4 cargas positivas y el oxígeno tiene 2 negativas, el tetraedro tendrá una carga negativa de –4 por lo que necesitara cationes para completar la estructura. Estos cationes son los elementos accesorios entre los que destacan magnesio, hierro, aluminio o calcio.

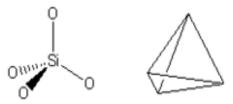


Fig. I.1. Estructura del ortosilicato, SiO₄⁴-.

Los átomos de oxígeno pueden compartirse entre dos de estas unidades SiO_4^{4-} por ejemplo, el disilicato tiene como fórmula $[Si_2O_5]^{6-}$. A estas uniones se les llama puentes de oxígeno. Cuando el número de puentes de oxígeno se incrementa se dice que las moléculas se están polimerizando.

Con esta polimerización se pueden formar estructuras llamadas nesosilicatos, sorosilicatos, disilicatos, cadenas de silicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos.

En el caso de que todos los átomos de oxígeno estén compartidos, y por tanto la carga está neutralizada, se tiene una red tridimensional denominada sílice o dióxido de silicio, SiO₂.

1.2- Clasificación de los silicatos. (1)

Las propiedades de los silicatos dependen de la forma en que se dispone y enlaza el tetraedro de $(SiO_4)^{4-}$ (estructura cristalina). La diferencia entre los distintos grupos es la forma en que estos tetraedros se unen. Distinguiéndose cinco conjuntos de silicatos:

Nesosilicatos: Con tetraedros sueltos, de forma que cada valencia libre del tetraedro queda saturada por un catión distinto del silicio. Como los tetraedros de SiO₄ son independientes y no están ligados a cadenas o láminas. El empaquetamiento atómico de las estructuras de los nesosilicatos es generalmente denso, lo que hace que los minerales de este grupo tengan valores relativamente altos de densidad y dureza. Se agrupan en:

- Zircones
- Olivinos
- Granates
- Nesosubsilicatos

Sorosilicatos: Formados por grupos tetraédricos dobles, es decir, por dos tetraedros SiO_4 compartiendo un átomo de oxígeno $(Si_2O_7)^{6-}$, la proporción Si-O es 7:2. De este grupo solo se conocen 6 especies, pero las más importantes son el grupo de la epidota y el grupo de la idocrasa. Se agrupan en:

- Epidotas
- Melilitas
- Torveititas
- Hemimorfitas
- (Calamina)

Ciclosilicatos: Los ciclosilicatos están formados por anillos de tetraedros SiO₄ enlazados, con grupos de tres, cuatro o seis tetraedros, unidos en anillos, tienen una relación Si-O de 1:3 exhibiendo tres posibles configuraciones clínicas cerradas (1).

Aunque el berilo está contenido en lo ciclosilicatos, los tetraedros BeO₄ tienen una red global tridimensional, por lo que también pueden ser incluídos en los tectoslicatos. Se agrupan en:

- Tetraedritas
- Turmalinas
- o Berilos
- Cordieritas
- Dioptasas

Inosilicatos: Los tetraedros SiO₄ pueden estar enlazados formando cadenas al compartir oxígenos con los tetraedros adyacentes. Estas cadenas sencillas pueden unirse después lateralmente, compartiendo más oxígenos de algunos tetraedros para formar bandas o cadenas dobles. La estructura de cadena sencilla presenta una relación de Si:O de 1:3. En la estructura de bandas, la mitad de los tetraedros comparten tres oxígenos y la otra mitad solo dos, con lo cual la relación de Si:O es 4:11. Los más comunes que presentan cadenas simples, son los llamados piroxenos, mientras que los llamados anfíboles tienen cadenas dobles. La mayoría de los piroxenos y anfíboles son monoclínicos con algunos miembros ortorrómbicos. Una diferencia entre los anfíboles y los piroxenos es que los anfíboles presenta radicales (OH). Se agrupan en:

- Piroxenos
- Anfiboles
- Piroxenoides
- Anfiboloides

Filosilicatos: Con tetraedros unidos por tres vértices a otros, formando una red plana que se extiende en un plano de dimensiones indefinidas. Este importante grupo tienen hábito hojoso o escamoso y una dirección de exfoliación dominante. Son por lo general blandos, de densidad relativamente baja y las laminillas de exfoliación pueden ser flexibles e incluso elásticas. Todas esas peculiaridades características derivan del predominio en la estructura de la hoja de tetraedros SiO₄, de extensión indefinida. La mayor parte de los filosilicatos poseen estructuras monoclínicas, algunos triclínicas, y unos pocos ortorrómbicos o trigonales. (1)

Los filosilicatos tienen una gran importancia desde el punto de vista geológico. Las micas son los principales minerales y son muy abundantes en las rocas ígneas; se forman a temperaturas más bajas que los anfíboles o los piroxenos y con frecuencia, son resultado de sustituciones de minerales más tempranos por efecto de alteraciones hidrotermales (1). Según la simetría hexagonal trigonal alrededor del grupo OH puede presentar las siguientes cristalizaciones. Si el anillo se apila uno en cima de otro tendrá estructura monoclínica, si el Si₂O₅ tiene dos direcciones opuestas en una línea recta su estructura puede describirse como ortorrómbica. Cuando es en 3 direcciones presenta la estructura llamada politipismo, esta característica la presentan las serpentinas, micas y clorita. El talco mineral tiene la fórmula Mg₃(OH)₂Si₄O₁₀ y como consecuencia de una relación Si:O de 1: 2.5, la estructura contiene infinitas capas de silicato. (2) En la mica flogopita, la cuarta parte de los átomos de Si en el talco se reemplazan por aluminio y de forma adicional se adicionan iones K⁺ para mantener la electroneutralidad. Los filosilicatos se agrupan en:

- Cloritas
- Micas
- Talcos
- Pirofilitas
- Serpentinas
- Caolinitas

Tectosilicatos: Con tetraedros unidos por sus cuatro vértices a otros tetraedros, produciendo extensión tridimensional, compleja. Aquí todos los átomos de oxígeno del tetraedro están compartidos formando estructuras muy fuertes. La relación Si-O es 1:2. La sustitución de silicio por aluminio en algunos tetraedros permite que en la malla se coloquen cationes. Se agrupan en:

- Cuarzo
- Tridimita
- Cristobalita
- Feldespatos
- Zeolitas
- Escapolitas

Una propiedad extraordinaria de estas estructuras es su posibilidad de sustituir al átomo de silicio, situado en el centro de los tetraedros por otro de menor carga como el (Al³⁺, Mg²⁺), generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, como ejemplo de estos cationes tenemos Na⁺, K⁺ y Ca²⁺. Este mecanismo permite que los silicatos presenten propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico.

1.2.1- Silicatos amorfos.

Se asignó el término amorfo a la estructura que no presenta un ordenamiento periódico, el vidrio, los polímeros y el dióxido de silicio según como sea enfriado, son ejemplos muy comunes. Estos sólidos amorfos desde el punto de vista estructural se clasifican según su composición, la cual esta definida por redes periódicas, por moléculas individuales de cadena larga u ordenaciones intermedias entre estos dos casos límite. (3,4)

Los sólidos amorfos pueden ser sintetizados en medios alcalinos. El álcali, la fuente del catión, el silicato y el agua son mezclados en proporciones adecuadas y el gel formado es sometido a diferentes condiciones de temperatura. Estos sólidos no tienen una temperatura de solidificación definida. Partiendo del estado líquido, cuando la temperatura disminuye se hacen más viscosos. Este proceso está asociado con un cambio de entalpía y entropía molecular. La temperatura donde se evidencia este fenómeno se llama temperatura de transición vítrea (Tg). (5)

Cuando los carbonatos de los metales alcalinos se funden (1300°C) se expulsa el CO₂ 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 supone que los segundos contienen aniones poliméricos muy grandes. Las soluciones acuosas de silicato de sodio parecen contener el ión [SiO₂(OH)₂]²⁻ según los espectros de Raman, (6) pero dependiendo del pH y la concentración están presentes especies tetraméricas y de otras polimerizaciones. (7)

Al hacer reaccionar un metal de la primera serie de transición con silicato de sodio se forma un silicato de dicho metal de transición cuyo grado de polimerización depende de las condiciones de temperatura, concentración, pH, agitación y posibles iniciadores de la polimerización. Mucha de la comprensión que se tiene de la estructura de los silicatos proviene del estudio de muchos de los silicatos de los metales más pesados que se encuentran en la naturaleza y también de silicatos sintéticos. (8)

1.2.2- Técnicas para caracterizar silicatos amorfos.

Las técnicas de análisis más utilizadas en la caracterización de estos sólidos silícicos amorfos son: difracción de rayos-x, espectroscopía infrarroja cualitativa, análisis químico, métodos de análisis térmico, espectroscopía de absorción atómica, y métodos termogravimétricos. El uso combinado de ellas es indispensable para obtener una buena caracterización cualitativa o cuantitativa de la muestra bajo estudio.

1.3- Los silicatos como adsorbentes e intercambiadores de iones.

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Entiéndase el intercambio iónico como una reacción química reversible, que tiene lugar cuando un ión en una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil. Este proceso tiene lugar constantemente en la naturaleza, tanto en la materia inorgánica como en las células vivas. Las resinas de intercambio iónico pueden ser catiónicas (intercambia iones positivos) o aniónicas (intercambia iones negativos).

Las propiedades como intercambiadores iónicos de algunas arcillas y minerales se conocen desde el siglo XIX y se atribuye la primera observación del fenómeno a Thompson y Way, cuyos estudios con distintas muestras de suelos agrícolas fueron publicados en 1850. En sus experimentos pasaron una disolución de abono (sulfato o nitrato amónico) a través de diversas muestras de arcilla procedente de suelos agrícolas, observando que el filtrado obtenido contenía iones calcio en lugar de iones amonio, por lo que determinó que la propiedad de intercambio se debía a la presencia de pequeñas cantidades de zeolita en el suelo. Zeolita es el nombre genérico de un grupo de silicatos que contienen un óxido alcalino o alcalinotérreo, cuya fórmula es Na₂O.Al₂O.3SiO_{2.}2H₂O. Esta caracterizada por una estructura de tetraedros enlazados que contienen cavidades en forma de canales y cajas que comúnmente están ocupadas por moléculas de agua y cationes. La estructura puede estar interrumpida por grupos

(OH⁻, F⁻) que ocupan los vértices de los tetraedros los cuales no son compartidos con tetraedros adyacentes. (9)

En 1905 el químico alemán Gans obtuvo silicatos de sodio y aluminio sintéticos, que fueron las primeras sustancias empleadas en la eliminación de la dureza del agua. No obstante estos compuestos tenían en su contra que mostraban capacidades de intercambio bajas y que por debajo de pH 7 se disolvían en agua. En 1927 se empleo la primera columna de zeolita mineral para eliminar iones calcio y magnesio que interferían en la determinación del contenido de sulfato en agua. A partir de 1934 se utilizaron materiales catiónicos producidos por sulfonación de carbón. Este material presentaba un grupo funcional capaz de intercambiar cationes de modo reversible y además operaba en un rango de pH mayor que los silicatos de aluminio, de 1 a 10, por lo que resultaba ser aplicable a un número mayor de procesos industriales. El inconveniente del carbón sulfonado era que su capacidad de intercambio era aun menor que la de los silicatos.

1.4- Adsorción

1.4.1- Proceso de adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase donde se deposita se llama "adsorbente". El término sorción incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve desde una fase para acumularse en otra, principalmente en los casos en que la segunda fase es sólida, aunque también se presenta la transferencia desde un gas a una superficie líquida.

El fenómeno de adsorción puede estudiarse con relativa facilidad en el laboratorio. Para ello se han desarrollado métodos diversos entre los que se encuentran los métodos de flujo, la desorción súbita (o "flash"), la gravimetría y los métodos con trazadores radiactivos (10).

Una de las técnicas más sencillas para analizar el grado de adsorción de un material sobre un adsorbente consiste en trabajar con disoluciones del adsorbato a diferentes concentraciones. El problema se reduce entonces a comparar la concentración del soluto antes y después de llegar al equilibrio con el adsorbente. Estas concentraciones

se pueden determinar de varias maneras, las más comunes son la titulación y la espectrofotometría (11).

Como la adsorción es un proceso exotérmico, el incremento de temperatura favorece la desorción del adsorbato y la cantidad de gramos adsorbidos por gramo de adsorbente disminuye si se mantiene la presión constante. En algunos sistemas la fisiadsorción es el proceso dominante a bajas temperaturas, mientras la adsorción química se manifiesta a altas temperaturas. Tal es el caso de la adsorción de hidrógeno sobre níquel (12).

Determinación de la capacidad de sorción en condiciones estáticas.

Para este estudio se utiliza la expresión siguiente:

$$q = \frac{(Co - Ce) * V}{m}$$
 (1)

1.5- Modelos cinéticos.

Los modelos cinéticos pueden ser utilizados para predecir el desempeño de un proceso bajo determinadas condiciones operatorias. (13) La adsorción y la desorción dependen entre otros factores del tiempo de contacto (14). Mediante estos modelos es posible predecir cual será el posible mecanismo de adsorción. No obstante el cálculo de sus parámetros cinéticos, en dependencia del modelo al cual se ajuste la reacción, es de gran importancia práctica y tecnológica, ya que me estima el tiempo necesario para remover los metales, la cantidad adsorbida, el tiempo de residencia en la interfase sólido-líquido, además de conocer las velocidades de sorción. Todas estas informaciones cinéticas permiten evaluar la naturaleza de las etapas de velocidad, que están directamente relacionadas con las interacciones adsorbente-adsorbato. Se sugiere para este estudio diferentes modelos cinéticos, el modelo cinético de pseudo-primer orden, el modelo cinético de pseudo-segundo orden, el modelo de Elovich y el modelo cinético de difusión intrapartícula.

La primera ecuación constituída para un sistema sólido/líquido fue establecida por Lagergren también llamada pseudo-primer orden. Ampliamente utilizada en procesos de adsorción de solutos de una solución líquida hasta la superficie de un sólido, basada en la capacidad de adsorción del sólido. (14, 15, 16)

Se describe por la ecuación:

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

Modelo cinético de pseudo-segundo orden. (17)

El modelo cinético de pseudo-segundo orden también se basa en la capacidad de adsorción del sólido solo difiere con respecto a la cinética de primer orden en la cantidad de centros de adsorción. Se expresa por la ecuación:

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

Modelo de Elovich. (18)

Se utiliza para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas, se calcula mediante la fórmula:

$$q_t = \alpha + \beta_s \ln t$$
 (1.4)

Modelo cinético de difusión intrapartícula. (17)

Otro generalmente utilizado es el modelo cinético de difusión intrapartícula derivado de la ley de Fick. Este fenómeno generalmente puede presentarse en materiales adsorbentes que tengan una considerable porosidad y un gran área de superficie. Se basa en la difusión de los iones dentro del sorbente por los intersticios o canales presentes en el material después de ocurrida la adsorción. Se describe por la ecuación:

$$q_t = ki t^{1/2} + C$$
 (1.5)

1.6 Isotermas de adsorción.

Una isoterma de adsorción es la función que nos da la variación del factor de recubrimiento (u otra variable relacionada) con la presión o concentración a temperatura constante.

Logrando la representación gráfica como la cantidad de soluto adsorbido (g de adsorbato por gramo de adsorbente) frente a la concentración de adsorbato en la fase fluída (en mg/l, para líquidos o en fracción molar o presión parcial para gases).

Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales para la adsorción de vapores pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer, según se muestra en la figura I.2.

Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso únicamente de quimi-sorción.

Tipo II: es característica de una adsorción física en multicapa, conocida como isoterma de BET (Brunauer, Enmett y Teller). El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa. Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más, este comportamiento se encuentra en sólidos no porosos.

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto), estas isotermas son relativamente raras.

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del *Tipo II y III* por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares, los adsorbentes porosos presentan isotermas de esta forma.

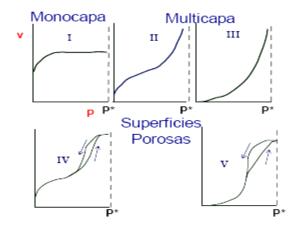


Fig. I.2. Ejemplos de isotermas según clasificación de Brunauer (1945).

1.6.1-Isoterma de Langmuir (19)

En 1918 Langmuir dedujo la isoterma *Tipo I.* En la cual emplea un modelo simplificado de la superficie de un sólido:

Hipótesis:

- 1. La superficie tiene un número fijo de centros activos.
- 2. Cada centro activo sólo puede adsorber una molécula del adsorbato (monocapas).
- 3. Todos los centros activos tienen la misma entalpía de adsorción (homogeneidad).
- 4. Las moléculas de adsorbato no interaccionan lateralmente, por lo que todos los centros activos presentan la misma probabilidad de adsorción.

El proceso dinámico de adsorción se puede plantear como:

$$A(g) + M(sup) \underset{k_a}{\Longleftrightarrow} A - M(sup)$$

Donde A simboliza al adsorbato gaseoso, M al adsorbente sólido, y AM al complejo adsorbente-adsorbato. Los procesos de adsorción y desorción están caracterizados por el valor de las constantes de rapidez *ka* y *kd*, respectivamente.

Para expresar el grado de extensión de la adsorción se introduce la fracción de recubrimiento θ . Teniendo en cuenta que sobre cada posición sólo puede adsorberse una molécula:

$$\theta = \frac{n^{\circ} \text{mol\'eculas adsorbidas}}{n^{\circ} \text{posiciones adsorci\'on}} = \frac{n^{\circ} \text{posiciones ocupadas}}{n^{\circ} \text{posiciones adsorci\'on}(N)} \quad (1.6)$$

La isoterma de Langmuir esta basada en un modelo teórico que asume que la máxima adsorción ocurre en una monocapa con moléculas de adsorbato en la superficie del adsorbente que es enérgicamente homogénea, asumiendo energía de adsorción idénticas para cada molécula del adsorbato. Se define por la ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_L b_L C_t} = \frac{1}{b}$$
 (1.7)

Como se menciona anteriormente se usa mucho en casos de quimisorción o de adsorción de gases en sólidos no porosos.

1.6.2-Isoterma de Freundlich. (19)

Otro modelo isotérmico incluye la ecuación semiempírica de Freundlich. Es aplicable a superficies heterogéneas, por lo que es válida en procesos de quimisorción fuerte. No hay asociación entre las moléculas Se admite una distribución logarítmica de sitios activos de adsorción. Esta isoterma se aplica bien a procesos de quimisorción en fase líquida, con la expresión:

$$q_t = K_F \left(C_t^{\frac{1}{n}} \right) \quad (1.8)$$

1.6.3-Isoterma de BET. (19)

La isoterma más usada para analizar la adsorción en multicapas es la denominada isoterma BET. Para su deducción se parte de tres supuestos:

- 1. Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- 3. Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

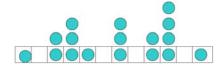


Figura I.4. Proceso de adsorción descrito por BET.

Con estas hipótesis se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{C_e}{q_t(C_o - C_e)} = \frac{1}{q_e K_B} + \frac{(K_B - 1)}{q_e} * \frac{C_e}{C_o}$$
 (1.9)

A pesar que el modelo de BET se ajusta a muchos casos de adsorción en multicapas es criticable cuando utilizamos sólidos porosos donde el proceso de histéresis es característico.

1.6.4-Isoterma de Tempkin. (20)

En la isoterma de Tempkin no son despreciables las interacciones indirectas entre las moléculas que son adsorbidas. Hay un decrecimiento de las moléculas que son adsorbidas en forma lineal o sea el calor de adsorción decrece con la cobertura debido a las interacciones existentes. (23, 24) Es representada por la ecuación:

$$q_t = B_T \ln A_T + B_T \ln C_t$$
 (1.10)

1.6.5- Otros tipos de isotermas.

o Isoterma de Langmuir- Freundlich. (19)

Aprovecha el buen ajuste de Freundlich dando consistencia termodinámica. Se define por la ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_{L-E}bC_t^n} + \frac{1}{b} \quad (1.11)$$

Isoterma de Toth. (20)

La isoterma de Toth es un modelo (1971) aplicado a procesos de adsorción heterogénea. Se deriva de la teoría potencial y asume una distribución de energía gaussiana. Toma en cuenta los procesos de difusión. Está definido por la ecuación:

$$q_{t} = \frac{q_{t}^{n} C_{e}}{\left[\left(\frac{1}{K_{T}}\right) + C_{t}^{n}\right]^{\frac{1}{h}}}$$
 (1.12)

Isoterma de Radke-Prausnitz. (20)

Modelo que considera la superficie como heterogénea y la formación de multicapas. Se aplica por la ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{a_{r-p}C_e^n} + \frac{1}{b_{r-n}C_t^\beta}$$
 (1.13)

o Isoterma de Dubinin-Radushkevich. (19)

Es aplicada esta isoterma en caso de tener sólidos microporosos. Permite obtener el valor del volumen de microporos y gases de forma satisfactoria. Utilizada para la adsorción en soluciones diluídas de iones. Se define por la ecuación:

$$\ln q_t = \ln q_m - \beta_e E^2 \qquad (1.14)$$

Isoterma de Redlich. (19)

Se recurre a esta isoterma en caso de adsorción en superficies heterogéneas, donde se retienen más de una capa de moléculas adsorbentes. Su cálculo es mediante la ecuación:

$$q_{t} = \frac{a_{r}C_{e}}{1 + b_{r}C_{t}^{n}} \tag{1.15}$$

Isoterma Combinada. (19)

Esta isoterma esta definida por la ecuación:

$$q_{t} = \frac{b_{c}q_{t}C_{e}^{\frac{1}{h}}}{1 + b_{c}C_{e}^{\frac{1}{h}}}$$
(1.16)

1.7- Elementos de la primera serie de transición.

1.7.1-Definición. Características generales.

Los elementos de transición pueden definirse como aquellos cuyos átomos tienen orbitales d o f parcialmente llenos en al menos uno de sus estados de oxidación. (21) Según esta definición el zinc, cadmio, y mercurio están excluídos de los metales de transición, ya que tienen una configuración d^{10} . Mientras el escandio, solo forma el ión Sc^{3+} , con lo cual no tiene ningún electrón que ocupe un orbital d. Estos elementos se subdividen en tres grupos: los elementos del bloque d, los lantánidos y los actínidos.

Tabla.I.1 Elementos de la primera serie de transición.

Grupo	(III B)	(IV B)	(V B)	(VIB)	(VII B)	(VIII B)	(VIII B)	(VIII B)	(IB)	(II B)
Período 4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn
Corteza										
terrestre	2.5*10 ⁻³	0.63	0.014	0.012	0.11	6.2	3*10 ⁻³	1*10 ⁻²	6.8*10 ⁻²	0.013
(%)										

Configuración electrónica.

Los elementos de la primera serie de transición podrían tener las siguientes configuraciones electrónicas:

- 3dⁿ
- 3dⁿ⁻¹4s¹
- 3dⁿ⁻²4s²

Donde n es el número del grupo donde se sitúa. Conforme se avanza en el período se añade un electrón en la configuración electrónica, que se coloca donde energéticamente sea más favorable. Todos los de la primera serie de transición tienen una configuración electrónica de 3dⁿ⁻²4s², es decir, llenan antes los orbitales s que los d, excepto el cromo y el cobre, con la configuración electrónica de 3dⁿ⁻¹4s¹, siendo más favorable semiocupar los orbitales.

Propiedades generales.

- Casi todos son metales duros de alta temperatura de fusión y ebullición, y conducen bien el calor y la electricidad.
- Pueden formar aleaciones entre ellos.
- Presentan estados de oxidación muy variados.
- Es frecuente que formen compuestos de coordinación con diferentes índices de coordinación.
- El número de electrones en los orbitales d es variable; es frecuente que los complejos que formen sean coloreados o presenten paramagnetismo.
- La mayoría tienen potenciales negativos, disolviéndose en ácidos, aunque muchos se pasivan, recubriéndose de una capa protectora, y no se disuelven.
 Algunos tienen potenciales positivos, como por ejemplo el oro.

Estados de oxidación.

Los elementos de transición presentan normalmente un rango más amplio de estados de oxidación que otros grupos.

Tabla I.2 Estados de oxidación más comunes de los elementos de la primera serie de transición.

Sc	Ϊ	>	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu
				7+				
			6+	6+	6+			
		5+	5+	5+	5+	5+		
	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	
3+	3+	3+	3+		3+	3+	3+	3+
	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+	2+
-								1+

El estado de oxidación del escandio más frecuente es el 3+. Los más importantes del titanio son 3+ y 4+. El vanadio forma compuestos en los estados de oxidación 2+, 3+, 4+ y 5+, de los cuales el 4+ y 5+ son los más importantes. Los más comunes del cromo son 2+, 3+ y 6+. Los estados de oxidación conocidos del manganeso comprenden desde 2+ hasta 7+, el estado 2+ particularmente estable (tiene una subcapa 3d llena a la mitad). En presencia de oxígeno, los iones Fe²⁺ en disolución se oxidan rápidamente a iones Fe³⁺. Los estados de oxidación del cobalto son 2+ y 3+; donde el 2+ es el más

estable en medio ácido y el 3+ es más estable en medio básico o formando complejos. El níquel es estable a 2+. Y por último el cobre presenta como estados de oxidación más importantes 1+ y 2+, donde el estado 1+ es el menos estable.

Magnetismo.

La mayoría de los compuestos de los metales de transición son paramagnéticos. Esta propiedad se asocia cuando el elemento tiene uno o más electrones desapareados. El paramagnetismo de los metales de transición se debe a las subcapas "d" incompletas en los metales. Como muestra se presentan los compuestos del Ti (IV) y los compuestos de Cu (I) los cuales son diamagnéticos, mientras que los compuestos de Ti (III) y los compuestos de Cu (II) son paramagnéticos.

Propiedades catalíticas.

Su actividad catalizadora se debe a la capacidad de formar complejos intermedios, transitorios, utilizando los orbitales "d", lo que provoca un aumento en las velocidades de reacción.

Los metales de transición se utilizan ampliamente como catalizadores, tanto homogéneos como heterogéneos. Ejemplo de ello tenemos:

- o El hierro como catalizador en la síntesis de Haber del amoniaco.
- El pentóxido de vanadio, V₂O₅ en la producción del ácido sulfúrico
- El platino como catalizador en las reacciones de hidrogenación.

Formación de iones complejos.

Algunos iones de los metales de la primera serie de transición son ácidos de Lewis (pueden aceptar pares de electrones) y forman complejos como $[(Cu(NH_3)_5]^{2^+}, [Co(NH_3)_6]^{3^+}, [Ni(CN)_4]^{2^-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3^-}$. La Teoría del Campo Cristalino en 1929 explica las interacciones entre los ligandos y el átomo central de forma electrostática. Los ligandos, al actuar como cargas puntuales negativas sobre el átomo central, ejercen una fuerza de atracción sobre el núcleo pero, a su vez, una repulsión sobre los electrones del metal ocurriendo un desdoblamiento energético de los orbitales d. El desdoblamiento producido por un campo octaédrico sobre los electrones d de un ion central me produce dos grupos de orbitales, de diferente contenido energético, los

orbitales t_{2g} triplemente degenerados y los orbitales e_g doblemente degenerados. Los acuo-complejos de los iones (II) presentan generalmente estructura octaédrica.

Color.

Debido a su estructura, los metales de transición presentan numerosos iones y complejos coloreados. El color puede cambiar entre diferentes compuestos de un mismo elemento. En un complejo, formado por el metal de transición con varios ligandos, los niveles de los orbitales "d" no se encuentran todos en la misma energía, debido al efecto que ejercen esos ligandos. Por lo tanto, hay unos niveles con más energía y otros con menor energía. Si se irradia con radiación electromagnética de frecuencia adecuada, ésta es absorbida, provocando que un electrón en un nivel bajo en energía pase a uno más alto. Según la diferencia existente entre los niveles de energía, que dependerá del complejo que se trate, se absorberá una frecuencia u otra, y por lo tanto se observa un color u otro.

Los complejos formados por el zinc, que no es estrictamente un elemento de transición según la definición, son incoloros, pues los orbitales 3d están totalmente llenos y los electrones no pueden pasar a otros niveles energéticos.

Ejemplo de ello también se presenta en los compuestos de Ti (IV), los cuales son incoloros, en compuestos de Ti (III) que son coloreados. En el óxido de cromo (III), Cr₂O₃, que es un polvo verde. El manganeso en estado de oxidación 7+, MnO₄-, es púrpura, mientras que el ión Mn²⁺ es rosa pálido. Los compuestos de hierro (II) que incluyen FeO (polvo negro), FeSO₄.7H₂O (verde), FeCl₂ (amarillo) y FeS (negro). Algunos compuestos importantes de níquel son NiO (verde), NiCl₂ (amarillo) y NiS (negro) y compuestos de Cu (II) como el CuSO₄.5H₂O (azul) y el CuS (negro), mientras el Cu₂O₄, es rojo.

Conclusiones parciales

1. Los silicatos, son sales ácido silícico formado a partir de dos elementos comunes, el silicio y el oxígeno y tienen elementos accesorios que le dan distintas características entre los que se destacan magnesio, aluminio o calcio. Estos materiales sólidos presentan propiedades superficiales únicas que le permiten su uso como adsorbentes e intercambiadores de iones. Los silicatos se calsifican en:

-Nesosilicatos -Inosilicatos -Sorosilicatos -Filosilicatos -Ciclosilicatos -Tectosilicatos

- 2. Las técnicas de análisis más usadas en la caracterización de estos sólidos silícicos amorfos son: difracción de rayos-x, espectroscopía infrarroja cualitativa, análisis químico, métodos de análisis térmico, espectroscopía de absorción atómica, y métodos termogravimétricos.
- 3. El término sorción incluye la adsorción y la absorción conjuntamente, siendo una expresión general para un proceso en el cual un componente se mueve desde una fase para acumularse en otra. Este fenómeno es estudiado mediante las isotermas de adsorción. Los modelos de adsorción usados en este trabajo son: Langmuir, BET, Toth, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Langmuir-Freundlich, Redlich, Radke-Prausnitz, Combinado y Tempkin. El análisis cinético se realiza mediante los modelos de pseudo segundo y pseudo primer orden, el modelo de Elovich, y el modelo cinético de difusión intrapartícula.
- 4. Se presenta en el capítulo la definición y características generales de los iones de la primera serie de transición. Configuración electrónica, color, propiedades generales, actividad catalítica, capacidad para formar iones complejos, magnetismo, configuraciones electrónicas y estados de oxidación más estables.



Capítulo II. Materiales y Métodos.

2.1-Equipos y utensilios.

Cristalería de uso común.

Balanza analítica y técnica Sartorius AG Göttingen Germany.

Agitador mecánico AGU-10 Bunsen.

Estufa J. P Selecta S.A. España.

Mufla Nabertherm.

Picnómetro Weld.

Vibrador de tamices MLW alemán.

Espectrofotómetro IR modelo PV-9512, Phillips.

Espectrofotómetro UV-VIS Termo electrón G-16.

Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 372.

2.2-Diseño experimental de la síntesis del silicato de magnesio.

El objetivo del diseño de la síntesis es hallar los parámetros que permitan un cuantioso rendimiento de silicato de magnesio.

Se utiliza un agitador de dos paletas con velocidad de agitación 300 rpm. Se emplea como reactivo cloruro de magnesio (calidad reactivo) y silicato de sodio (calidad técnica).

La temperatura de la síntesis responde a un rango de 30 y 50 °C, debido a que por encima de 50°C hay reticulación del silicato de sodio y por debajo de 30°C la viscosidad de la solución de silicato de sodio aumenta afectando el rendimiento de la reacción. Se escoge el rango de temperatura conviniendo el valor de 30°C como mínimo, para asegurar un criterio de reacción en condiciones normales.

Para la síntesis se realiza un diseño factorial 2³ (22) y se toma como variables las concentraciones de cloruro de magnesio y silicato de sodio junto a la temperatura.

Tabla II.1 Variables usadas para la síntesis.

Variables	U.M	Máximo	Mínimo
X ₁ C(MgCl ₂)	mol/L	2.368	0.947
X_2 C(Na ₂ O.SiO ₂ .nH ₂ O)	mol/L	2.498	1.249
X ₃ T	°C	50	30

Tabla II.2 Matriz de trabajo para la síntesis.

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃	Z _{medio} %	S ²
1	+	+	-	7.446	15.01
2	-	+	-	4.768	3.00
3	+	-	-	3.403	14.15
4	-	-	-	2.601	7.51
5	+	+	+	6.632	20.14
6	-	+	+	4.538	22.22
7	+	-	+	3.312	1.26
8	-	-	+	2.504	14.16

Se realizan tres réplicas de cada experimento, controlando la temperatura de las soluciones. Añadiendo el cloruro sobre el silicato, y a continuación hidróxido de potasio hasta pH=14, lo que me garantiza que no precipite sílice y no se forme hidróxido de magnesio, sino que se elimine formando hidroxocomplejos solubles en agua. Se filtra y se lava con agua destilada y el producto obtenido se seca en una estufa a 80°C. Después de secado el silicato se muele y se tamiza para obtener un tamaño de partícula de 0.125 mm.

Ecuación de la síntesis

 $MgCl_2 + Na_2O.SiO_2.nH_2O \rightarrow MgO.SiO_2.nH_2O + 2NaCl$

2.3-Análisis químico del silicato de magnesio.

Para caracterizar el compuesto bajo estudio es necesario la utilización de una serie de técnicas para garantizar la calidad del producto. Los resultados de estos análisis permiten expresar la composición química del producto así como sus impurezas. (23)

2.3.1-Calor de disociación

El producto iónico es necesario calcularlo para conocer la cantidad que se solubiliza al lavar el producto con agua. Para este proceso se mantiene en contacto el silicato de magnesio durante 24 horas con una solución de agua,

para posterior determinación por espectrofotometría de absorción atómica la cantidad de magnesio que se encuentra en la solución.

Producto iónico.

$$PI = a_{Mg^{2+}} * a_{[SiO_2(OH)_2]}^{2-}$$

Al tomar en cuenta la estequiometría de la disociación:

$$PI = C^2 (Mg^{2+})$$

Tabla.I.2 Representación del producto iónico a diferentes temperaturas.

T °C	20	30	50
PI * 10 ⁻¹⁰	2.32	1.65	1.04

Para determinar el calor de disociación se emplea la ecuación de Van`t Hoff donde se establece relación entre el producto iónico y la temperatura.

$$\ln PI = Cte - \frac{\Delta H_d}{RT}$$
 (2.1)

Se integra la ecuación de forma tal que al graficar $\ln PI$ vs. $\frac{1}{T(K)}$, se obtiene una recta que nos permite hallar ΔH_d .

2.3.2-Capacidad de intercambio iónico aparente.

Este parámetro se estima al tomar una pequeña cantidad de silicato de magnesio y ubicarla en contacto con una solución de KCl durante un período de tiempo, tomando los valores de concentración inicial y concentración final de KCl. El porciento de adsorción es calculado por la fórmula:

$$\% = \frac{C_i - C_e}{C} * 100 \quad (2.2)$$

Para este proceso utilizamos KCI y no se emplea el NH₄CI debido a las características que presentan estos iones positivos. El catión K⁺ posee radio parecido al catión NH₄⁺ y su posterior cuantificación después de lavado el silicato es muy fácil por espectrofotometría de absorción atómica.

2.3.3-Comportamiento químico. (24)

Se toma 0.5g de silicato de magnesio para poner en contacto con 2.5 ml de solución, durante un tiempo. Con la pérdida de masa se observa la resistencia

química que presenta el material ante diferentes medios. Ante un material corrosivo como el cloruro de sodio, frente a un oxidante como el hipoclorito de sodio, así como distintas concentraciones de ácidos y bases (HCl y NaOH).

2.4-Parámetros físicos.

Densidad real (25).

Para el cálculo de la densidad real se utiliza el método picnométrico. La técnica se basa en pesar en una balanza analítica el picnómetro sin contener el sólido, con 1 g del silicato, y con benceno hasta llegar al enrase.

Se realizan 10 réplicas.

$$d_{real} = \frac{m_s}{\left[V_{pic} - \frac{\left[m_{liq}\right]}{d_{liq}}\right]}$$
 (2.3)

Densidad aparente (25).

La densidad aparente se determinó por el método de las probetas, el cual consiste en dejar caer una masa determinada de polvo en una probeta que anteriormente fue tarada. Se realizaron 10 réplicas.

Se calcula por la ecuación:

$$d_a = \frac{\left[\frac{\sum m_s}{\Pi}\right]}{V} \tag{2.4}$$

Densidad aparente por aprisionamiento (26)

Este parámetro se determina parecido a la densidad aparente con la única diferencia que en este caso se introduce la vibración durante 5 minutos. Se realizan 10 réplicas.

Su cálculo es mediante la fórmula:

$$d_{apr} = \frac{\left[\frac{\sum m_s}{\Pi}\right]}{V}$$
 (2.5)

Porosidad (26)

El cálculo de la porosidad de un sólido resulta complejo, por lo que se determina relacionándola con la densidad mediante la ecuación:

$$P = \left[1 - \left(\frac{d_a}{d_r}\right)\right] * 100 \tag{2.6}$$

Se realizan 10 réplicas.

Compresibilidad (26)

La compresibilidad es la disminución de volumen de un polvo cuando se encuentra bajo la acción de una fuerza externa (vibración, agitación, etc). Se hacen 10 réplicas.

$$C = \left[1 - \left(\frac{d_a}{d_{apr}}\right)\right] * 100 \tag{2.7}$$

Velocidad de flujo (26)

Este parámetro se calcula mediante la ecuación de legorova. Empleando un embudo con ángulo de inclinación de sus paredes de 45° y diámetro de salida 1.2 cm. Se toma una masa de 20g y se mide el tiempo en que esta fluye.

$$v_f = \frac{g}{0.785 * d^2 * t} \tag{2.8}$$

2.5-Análisis térmico. (27)

El análisis térmico se realiza en un derivatógrafo Q-1500 D de la firma MOM (Hungría) con termopares Pt(Pt/Rh) con crisoles de cerámica, teniendo de referencia un crisol vacío en atmósfera estática con sensibilidad TG=100 mg ATD =500 μ V, con velocidad de calentamiento de 10°C/min y velocidad del papel de 2.5 mm/min.

2.6-Curva de secado.

Para formalizar el estudio de secado, se toma una masa inicial de silicato de magnesio de 5.5981g se coloca en un crisol de altura 2 mm y se lleva hasta sequedad utilizando una mufla como equipamiento, así calculamos la variación de masa a medida que aumenta la temperatura. Las temperaturas empleadas para este análisis fueron 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, y 170°C. Se pesa el material una vez terminado el proceso de secado y se deja a temperatura ambiente un tiempo estimado para que recupere su masa de equilibrio.

2.6.1-Difusividad efectiva y teórica.

Se aplica la primera ley de Fick para obtener la difusividad efectiva. (28)

Cálculo de difusividad efectiva.

$$\frac{X_{i} - X_{e}}{X_{0} - X_{e}} = \frac{8}{\pi^{2}} * e^{-\left[\frac{\pi^{2} * D_{ef} * T}{L^{2}}\right]}$$
(2.9)

Cálculo de tortuosidad. (28)

Para obtener la tortuosidad se emplea la ecuación:

$$\Gamma$$
= 2- d_a (2.10)

Cálculo de difusividad teórica. (28)

La difusividad teórica se obtiene mediante la difusividad efectiva.

$$D_{ef} = \frac{D_T * d_a}{\Gamma} \tag{2.11}$$

2.6.2-Radio y volumen medio de poro. (28)

Cálculo del radio medio de poro.

$$r_m = \frac{2P}{Sd_r} \qquad (2.13)$$

Cálculo del volumen medio de poro.

$$r_m = \frac{2V_p}{S} \qquad (2.14)$$

2.7-Análisis infrarrojo cualitativo del silicato de magnesio.

Se realiza el análisis en un espectrómetro IR modelo PV 9512 de la firma Phillips, preparándose las pastillas en KBr (0.2%). (29)

2.8-Difracción de rayos-x.

El análisis por difracción de Rayos- X se realiza en un equipo TUR-62M con goniómetro HZG-3 y registrador VAG-142 fabricado en la antigua RDA, utilizando radiación CuK_{α} , con velocidad de goniómetro de 025°C/min, y la del papel registrador de 200mm/h. (30,31)

2.9-Superficie específica.

Esta propiedad esta vinculada con la capacidad de adsorción que presentan los materiales de base silícica. Para su estudio se usan diferentes ecuaciones, aunque la más conocida es la propuesta por Langmuir. (32)

Se utiliza el azul de metileno (C₁₆H₁₈N₃SCI), para realizar la cinética de adsorción. Se toma 0.01g de silicato de magnesio y se pone en contacto con la solución de azul de metileno de concentración 15mg/L, en un volumen de 2 mL durante un período de tiempo, en intervalo de muestreo de 60 segundos y longitud de onda 660 nm, midiendo la absorbancia en todo el transcurso de la adsorción. Terminada la cinética y conocido el tiempo de adsorción, se procede al análisis termodinámico.

Se toman concentraciones conocidas de azul de metileno (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 0.1g de silicato, durante 30 minutos, tiempo de adsorción estimado en la cinética, con agitación constante a 230 rpm, se filtra y se toma la solución para medir en el espectrofotómetro el valor de la absorbancia. Si la adsorción se ajusta al modelo de Langmuir se halla la masa de la monocapa adsorbida y por medio de la ecuación (1.23) se evalúa la superficie específica del material.

Se calcular dos áreas para la molécula de azul de metileno mediante los descriptores moleculares, una considerando toda la molécula $C_{16}H_{18}N_3SCI$ y otra considerando solo al catión $(C_{16}H_{18}N_3S)^+$,

Cálculo superficie específica

$$S = q * N_A * N * 10^{-20}$$
 (2.12)

2.9.1 Otros factores calculados. (33)

Cálculo de la adsorción efectiva.

$$A_{efectiva} = \frac{100m_{sor}}{VC_o} \quad (2.15)$$

Cálculo coeficiente de distribución.

$$K_{dis} = \frac{q_e}{C}$$
 (2.16)

Cálculo del porciento de adsorción.

$$\% = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 (2.17)$$

2.10-Modelos cinéticos.

La cinética de los iones de transición se realiza por espectroscopía UV-VIS. Se calculan algunos de sus parámetros cinéticos, como velocidad inicial de adsorción, tiempo de vida medio. Todos estos parámetros en dependencia del modelo ajustable a la reacción.

Fundamento del método: Medida de la absorción de la radiación electromagnética por las sustancias y su relación directa con la concentración. (34)

El estudio cinético se comienza al poner en contacto las soluciones de los iones estudiados, todas de concentración conocida, durante un período de tiempo, a una longitud de onda específica para cada solución y se registran valores de absorbancia en intervalos de tiempo.

Los modelos evaluados en este trabajo se describen a continuación:

Modelo cinético de pseudo primer orden. (14, 15, 16)

Este modelo cinético esta basado en las capacidades de adsorción del sólido en un sistema sólido-líquido, obedece a una fisisorción o adsorción física, se describe por la ecuación:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$
 (2.18)

Si los datos se ajustan a este modelo se grafica los valores de ln (qe-qt) vs. t, donde la pendiente será el valor de k_1 , y el intercepto lnq_e . El tiempo de vida media se calcula por la ecuación:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (2.19)$$

Modelo cinético de pseudo segundo orden. (17)

Es descrito a través del ajuste de los datos experimentales de acuerdo a la ecuación 2.20. La ecuación 2.21 permite el cálculo de la velocidad inicial de

adsorción. Este modelo cinético también es manejado cuando hay adsorción física.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \tag{2.20}$$

La cinética de adsorción de pseudo segundo orden es aplicable a un gráfico de $\frac{t}{qt}$ vs. t, el cual debe mostrar una relación lineal con una pendiente igual a $\frac{1}{q}$,

y intercepto $\frac{1}{k_2 a^2}$. El tiempo de vida media en este modelo es calculado por la

ecuación 2.21 y la velocidad inicial de adsorción se calcula por le ecuación 2.22. (29)

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{q_e k_2}$$
 (2.21)
 $h_1 = k_2 q_e^2$ (2.22)

$$h_1 = k_2 q_e^2$$
 (2.22)

Modelo de Elovich. (18)

Elovich es un modelo utilizado para un proceso cinético de adsorción química o quimisorción. Se estudia por la ecuación:

$$q_t = \alpha + \beta_s \ln t$$
 (2.23)

Se grafica los valores de qt vs. Int. Mostrando una pendiente igual al valor de β y α como intercepto.

Modelo cinético de difusión intrapartícula. (17)

La ecuación 1.36 expresa la forma matemática para estudiar este modelo cinético:

$$q_t = ki t^{1/2} + C$$
 (2.24)

Mediante un gráfico de qt vs. t^{1/2} se obtiene como pendiente el valor de velocidad de difusión intrapartícula del proceso de adsorción.

2.11-Modelos termodinámicos.

La termodinámica se realiza por espectrofotometría de absorción atómica.

Fundamento del método: Basado en la absorción de energía radiante por átomos no combinados químicamente y en la correlación cuantitativa entre esta absorción y la concentración de dichos iones presentes. (34)

Para este método se toman soluciones de diferentes concentraciones para todos los iones en estudio y se colocan en contacto con una cantidad determinada de silicato durante un tiempo obtenido anteriormente en la cinética, las concentraciones finales se midieron por espectrofotométrica de absorción atómica.

Los modelos termodinámicos para este trabajo son:

2.11.1-Modelo de Langmuir. (19)

Posterior a un tratamiento matemático la isoterma de Langmuir se define por la ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_t b_t C_t} = \frac{1}{b}$$
 (2.25)

Esta isoterma puede linealizarse y representar $\frac{1}{q_t}$ vs. $\frac{1}{C_t}$, donde se obtiene del intercepto el valor de la masa de la monocapa.

2.11.2-Modelo de Freundlich. (19)

La expresión de la isoterma de Freundlich es una ecuación exponencial que considera energías superficiales heterogéneas (27, 28, 29, 30). Se aplica bien a procesos de quimisorción con la expresión:

$$q_t = K_F \left(C_t^{\frac{1}{n}} \right) \quad (2.26)$$

Escribiendo la ecuación (2.26) en forma logarítmica obtenemos:

$$\log q_{t} = \log K_{F} + \frac{1}{n} \log C_{t}$$
 (2.27)

Al establecer la relación $logq_t$ vs. $logC_t$ se obtiene una línea recta con pendiente $\frac{1}{n}$ e intercepto igual a $logK_F$, siempre que los datos obedezcan a la ecuación.

Se admite una distribución logarítmica de sitios activos cuando no existen interacciones apreciables entre las moléculas del adsorbato.

2.11.3-Modelo de BET. (19)

Este modelo es una continuación de Langmuir, pero no se limita a la formación de una monocapa, sino expresa la formación de múltiples capas en la superficie. Se precisa por la expresión:

$$\frac{C_e}{q_t(C_o - C_e)} = \frac{1}{q_e K_B} + \frac{(K_B - 1)}{q_e} * \frac{C_e}{C_o}$$
 (2.28)

Se grafica los valores de $\frac{C_e}{q_i(C_0-C_e)}$ vs. $\frac{C_e}{C_0}$, y se obtiene como pendiente el

valor de
$$\frac{\left(K_{\scriptscriptstyle B}-1\right)}{q_{\scriptscriptstyle m}}$$
e intercepto $\frac{1}{q_{\scriptscriptstyle e}K_{\scriptscriptstyle B}}$.

2.11.4-Modelo Tempkin. (20)

Los calores de adsorción y algunas interacciones indirectas adsorbato/adsorbente son estudiados por este modelo. Para ello se cumple la expresión:

$$q_{t} = \frac{RT}{b_{T}} \left(\ln A_{T} C_{t} \right) \tag{2.29}$$

De forma lineal la expresión 2.29 se expresa en la ecuación 2.30 y la ecuación 2.31 permite el cálculo de la constante B_T :

$$q_t = B_T \ln A_T + B_T \ln C_t$$
 (2.30)

$$B_T = \frac{RT}{b_T} \tag{2.31}$$

Un gráfico de q vs. InC_t permite obtener los valores de las constantes A_T y B_T constantes relacionadas con la energía del proceso.

2.12-Otros modelos termodinámicos.

Modelo de Langmuir-Freundlich. (19)

Este modelo termodinámico se define por la ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_{t-F}bC_t^n} + \frac{1}{b} \quad (2.32)$$

Donde se grafica $\frac{1}{q_t}$ vs $\frac{1}{C_t^n}$ teniendo como intercepto $\frac{1}{b}$ y pendiente $\frac{1}{K_{L-F}b}$ la constante n se restringe a valores mayores que la unidad, ejemplo 1, 1.5, 2.

Modelo de Toth. (20)

El modelo de Toth toma en cuenta los procesos de difusión, queda enunciado por la expresión:

$$q_{t} = \frac{q_{t}^{n} C_{e}}{\left[\left(\frac{1}{K_{T}}\right) + C_{t}^{n}\right]^{\frac{1}{h}}}$$
(2.33)

Un gráfico de $\frac{1}{{q_{_t}}^n}$ vs. $\frac{1}{{C_{_t}}^n}$, me permite obtener los valores termodinámicos del modelo.

Modelo Radke-Prausnitz (20)

El modelo de Radke-Prausnitz se estudia por la ecuación:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{a_{r-p}C_e^n} + \frac{1}{b_{r-p}C_t^\beta} \quad (2.34)$$

Donde se grafica $\frac{1}{q_t}$ vs. $\frac{1}{C_t^{\beta}}$, donde puede tomar valores β = 0.3, 0.5, 0.8

Modelo de Dubinin-Radushkevich. (19)

El modelo de Dubinin-Radushkevich se define por la ecuación:

$$\ln q_t = \ln q_e - \beta_e E^2$$
 (2.35)

$$E = RT \ln \left[1 + \left(\frac{1}{C_t} \right) \right] \quad (2.36)$$

La termodinámica de adsorción del modelo Dubinin-Radushkevich se aplica al establecer la relación lnq_t vs. E^2 , el cual debe mostrar una relación lineal con una pendiente igual a β y lnq_m como intercepto.

Modelo de Redlich. (19)

Se calcula mediante la ecuación:

$$q_{t} = \frac{a_{r}C_{e}}{1 + b_{r}C_{t}^{n}}$$
 (2.37)

Un gráfico de $\frac{1}{q_t}$ vs. $\frac{1}{C_t^n}$ con valores de n = 1,1.5, 2 me permite alcanzar los parámetros del modelo.

Modelo Combinado. (19)

Se parte de la expresión:

$$q_{t} = \frac{b_{c}q_{t}C_{e}^{\frac{1}{h}}}{1 + b_{c}C_{t}^{\frac{1}{h}}}$$
 (2.38)

Se grafica los valores de $\frac{1}{q_{\scriptscriptstyle t}}$ vs. $\frac{1}{C_{\scriptscriptstyle t}^{\frac{1}{n}}}$ y se obtienen los parámetros

termodinámicos del modelo.

Del análisis del coeficiente de correlación lineal R², obtenido a través de los gráficos obtendremos cuales datos se ajustaron mejor a las isotermas descritas. Cuanto más próximo a 1 este el coeficiente de correlación lineal mayor será la tendencia de aplicación de la isoterma estudiada para determinar los parámetros de equilibrio del proceso de adsorción.

Conclusiones parciales

1. En este capítulo se exponen todos los métodos, equipos y utensilios usados. Se realiza un diseño factorial 2³. Como ecuación de la síntesis tenemos:

$$MgCl_2 + Na_2O.SiO_2.nH_2O \rightarrow MgO.SiO_2.nH_2O + 2NaCl$$

- 2. Se calcula la solubilidad y el calor de disociación, para ello se emplea la ecuación de Van't Hoff. Se describe el cálculo de la capacidad de intercambio iónico aparente y el comportamiento químico del silicato de magnesio amorfo hidratado. Además de la descripción de las técnicas usadas para medir algunos de sus parámetros físicos como densidad real, densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, porosidad, compresibilidad, y velocidad de flujo.
- 3. Se realiza el análisis térmico, análisis infrarrojo cualitativo, difracción de rayos-x. Para formalizar el estudio térmico se hace una curva de secado, calculando la variación de la masa a medida que aumenta la temperatura. Se aplica la primera ley de Fick para la obtención de la difusividad efectiva y teórica. Se evalúa la superficie específica del material. Se realiza el cálculo del radio y el volumen medio de poro, junto al coeficiente de distribución, porciento de adsorción y adsorción efectiva.
- 4. Por último se exponen los modelos cinéticos y termodinámicos empleados



Capítulo III. Análisis y discusión de los resultados.

3.1-Diseño experimental.

El uso del software "Desing Expert" (anexo I) muestra como resultado la dependencia de las variables X_1 C(MgCl₂) y X_2 C(Na₂O.SiO₂.nH₂O) sobre el rendimiento de la reacción. Como ecuación final se tiene:

$$y = 1.11 X_1 + 2.32 X_2 - 1.79 R^2 = 0.92$$

Como se puede apreciar dada las condiciones de trabajo, la temperatura [T], las interacciones temperatura-concentración de silicato $T[SiO_3^2-]$, interacción temperatura-concentración de cloruro de magnesio $T[MgCl_2]$ y temperatura concentración de silicato y cloruro de magnesio $T[MgCl_2][SiO_3^2-]$ no son significativas.

3.2-Análisis químico.

Como resultado de este análisis obtenemos la composición química del silicato de magnesio la cual se muestra en la tabla III.1:

Tabla III.1 Composición química del silicato de magnesio.

MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na₂O	H ₂ O
35.40%	54.28%	0.91%	0.15%	9.23%

La fórmula química de la sustancia obtenida es MgO.SiO₂.nH₂O.

3.3-Calor de disociación.

En la tabla III.2 se muestra la solubilidad a diferentes temperaturas, así obtenemos mediante la ecuación de Van't Hoff, la dependencia entre el producto iónico y la temperatura

Tabla III.2 Producto iónico a diferentes temperaturas.

T °C	20	30	50
PI * 10 ⁻¹⁰	2.32	1.65	1.04

A partir de la ecuación de Van't Hoffl

$$\ln PI = Cte - \frac{\Delta H_d}{RT}$$

Graficamos los valores de InPI vs. $\frac{1}{\mathsf{T}}$. Para obtener una recta que nos permite hallar

el $\Delta H_{d.}$ Se realiza el tratamiento estadístico y se obtiene la dependencia funcional:

$$y = 2498x-30.733$$
 R^2

$$R^2 = 0.9938$$

$$-\frac{\Delta H_d}{R} = 2498$$

$$-\Delta H_d = 2498*8.314$$

$$-\Delta H_d = -20768.37 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_d = -20.76837 \text{ KJ/mol}$$

Lo que muestra con el valor obtenido que el proceso de disociación es exotérmico.

3.4-Capacidad de intercambio iónico aparente.

El material presenta una alta capacidad de intercambio iónico aparente, lo cual se evidencia en la tabla III.3.

Tabla III.3 Cálculo de la capacidad de intercambio iónico aparente.

Reactivo	Conc. inicial	Conc. final	%
KCI	0.25	0.0345	86.2

3.5 - Comportamiento químico.

El silicato de magnesio tiene poca resistencia química lo cual se distingue en la pérdida de masa que sufre al ponerse en contacto con medios ácidos, básicos, corrosivos y oxidantes, lo cual se percibe en la tabla III.4. ve

Tabla III.4 Comportamiento químico del silicato de magnesio frente a diferentes medios.

Solución	C _o (mol/L)	t	Pérdida de masa	
HCI	9.462	24h	0.286	57.2%
HCI	0.129	10 min	0.239	47.8%
NaOH	0.005	10 min	0.170	34%
NaOCI	1-10%	10 min	0.197	39.4%
NaCl	0.0085	10 min	0.210	42%

3.6-Parámetros físicos.

El compuesto inorgánico presenta una baja densidad, con elevada porosidad lo cual permite tener un poder adsorbente considerado, este compuesto puede ser comprimido cerca de un 62.56 %, con velocidad de flujo nula concediendo al material un poder de adherencia fuerte.

Tabla III.5 Resultados de los parámetros físicos.

Densidad real	1.68812 g/ml ± 0.01165
Densidad aparente	0.2081 g/ml ± 0.148
Densidad aparente por aprisionamiento	0.5558 g/ml ± 0.00636
Porosidad	87.67 %
Compresibilidad	62.56 %
Velocidad de flujo	0

3.7-Análisis térmico.

En la figura III.3 se muestra el análisis térmico diferencial y termogravimétrico realizado al silicato de magnesio amorfo hidratado.

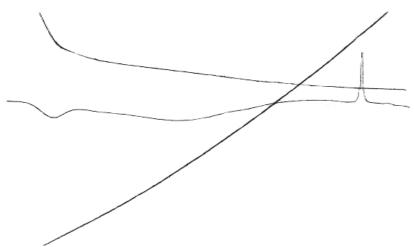


Fig. III.3. Análisis térmico.

Con el objetivo de estudiar los procesos físicos y químicos que sufren los silicatos por efectos del calor, se hizo un estudio mediante análisis térmico diferencial (ATD) y termo gravimetría (TG).

El ATD presenta cuatro efectos térmicos, dos de ellos son endotérmicos y dos exotérmicos.

El primer efecto esta enmarcado en el rango de temperatura de 60-160°C. Asociado a la pérdida de agua "adsortiva" lo que me dice que la energía asociada al efecto

térmico es relativamente pequeña, que presenta cierto "orden de asociación" entre ellas. Este efecto también se asocia a un 60% de la pérdida de masa registrada en el TG. El ordenamiento de agua se justifica porque el máximo del efecto sobrepasa a los 100°C y concluye a los 160°C.

El segundo efecto endotérmico se encuentra en el amplio rango de temperatura 180-720°C. Este efecto esta asociado a agua tipo "zeolítica" ubicada en canales estructurales que no presenta una estructuración ordenada (alto grado de desorden) El agua ocluída poco ordenada en estos canales representa casi el 33% de la pérdida total registrada por el TG (el agua no esta asociada a los cationes Mg⁺ sino en el enrejado cristalino).

El tercer efecto representa el colapso unánime (derrumbe) de toda la estructura de canales, que expresa que la interconepción (uniones) de las cavidades y canales presentaban la misma energía. Esta conclusión se debe a la relativa alta intensidad del efecto que se expresa e un pequeño intervalo de temperatura 820-860°C, ΔT=40°C. El máximo de efecto se presenta a 836°C.

El cuarto efecto exotérmico se aprecia a los 910°C con una baja intensidad que probablemente este asociado a una formación de cristales poco ordenados a crecimientos de granos.

3.8-Curva de secado.

El estudio de secado se realiza para calcular algunos de los parámetros importantes en la caracterización del material, propiedades como la difusividad efectiva y teórica, la tortuosidad y el volumen y radio medio de poro.

 $M * n H_2O + H_2O = 5.5981g$ masa inicial hidratada $M * n H_2O = 2.1115g$ masa del material con el agua de constitución M = 2.0107g masa final deshidratada

3.8.1-Difusividad efectiva y teórica.

Aplicando la primera ley de Fick:

Cálculo de difusividad efectiva y teórica, y tortuosidad.

$$X = \frac{5.5981 - 2.1115}{2.0107} = 1.7340g$$

$$X_o = \frac{5.5981 - 2.0107}{2.0107} = 1.7842g$$

$$X_e \frac{2.1115 - 2.0107}{2.0107} = 0.05013g$$

$$\mathbf{D_{ef}} = 1.017*10^{-8} \text{ m/s}^2$$

$$\Gamma = 1.7919$$

$$\mathbf{D_T} = 0.88*10^{-7} \text{ m/s}^2$$

Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango de sólidos porosos.

3.8.2-Radio y volumen medio de poro.

Cálculo del radio y volumen medio de poro.

$$r_{m} = \frac{2*0.8767}{124.88*1.68812} = 8.32*10^{-3} \text{m}$$

$$r_{m} = \frac{2*0.8767}{152.69*1.68812} = 6.802*10^{-3} \text{m}$$

$$V_{p} = \frac{8.32*10^{-3}*124.88}{2} = 0.519 \,\text{m}^{3}/\text{Kg}$$

$$V_{p} = \frac{6.802*10^{-3}*152.69}{2} = 0.519 \,\text{m}^{3}/\text{Kg}$$

Se calculan dos radios y dos volúmenes porque al tomar como referencia la molécula de azul de metileno mediante los descriptores moleculares se calculan dos las áreas, una que considera toda la molécula y otra que considera al catión solamente.

3.9-Análisis infrarrojo cualitativo.

En el espectro de la figura III.4 se verifica la presencia de picos característicos de silicatos en la zona de 460 -1022.66 cm⁻¹, los cuales se refieren a los distintos tipos de oscilaciones internas dentro de la red. Las bandas de 1637,47 cm⁻¹ y 3447,16 cm⁻¹ son atribuídas al agua estructural. (7)

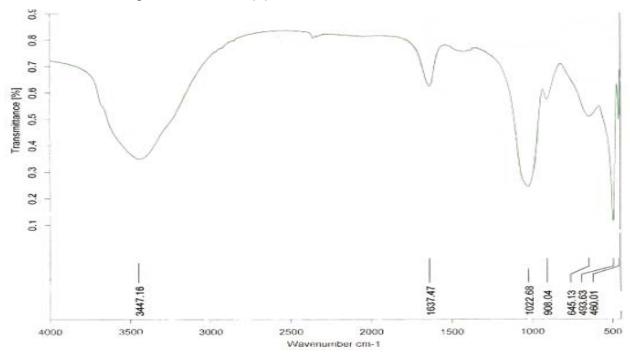


Figura III.4 Espectro infrarrojo cualitativo del Silicato de magnesio.

3.10- Análisis difracción de rayos-x.

En la figura III.5 se aprecia el difractograma del silicato de magnesio amorfo hidratado. Se alcanzó un registro que evidencia baja cristalinidad. (12,13)

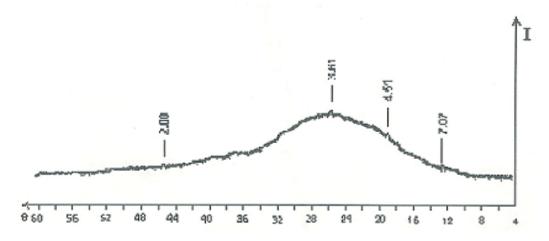


Figura III.5 Difracción de rayos-x.

3.11- Superficie específica.

Mediante los descriptores moleculares se calculan dos áreas para el azul de metileno.

$$N_1 = 467.21 \text{ Å}$$

 $N_2 = 507.29 \text{ Å}$

Se realiza una curva de calibración de azul de metileno para conocer la concentración de equilibrio y posterior determinación de la cantidad adsorbida de azul de metileno en el cálculo termodinámico mediante la isoterma de Langmuir.

$$\label{eq:S} S=q*N_A*N*10^{-20} \tag{1.22}$$

$$S=(4.44*10^{-5})*(6.02*10^{23})*(467.21)*10^{-20}$$

$$S_1=124.88 \text{ m}^2/\text{g}$$

S =
$$(5*10^{-5})*(6.02*10^{23})*(507.29)*10^{-20}$$

S₂ = 152.69 m²/g

3.12-Otros factores calculados.

Tabla III.6 Valores de adsorción efectiva y coeficiente de distribución.

Elemento	Adsorción efectiva (%)	Coeficiente de distribución (L/g)
Mn (II)	93	5.6519
Fe (II)	88	1.5526
Co (II)	32	0.0978
Ni (II)	30	0.0897
Cu (II)	39	0.129
Zn (II)	10	0.0223

Tabla III.7 Radios de algunos iones de transición.

Elemento	Mn (II)	Fe (II)	Co (II)	Ni (II)	Cu (II)	Zn (II)
Radio	97	92	89	63	87	88

Las interacciones entre los cationes de los metales de transición en estudio y la molécula de agua son de tal magnitud que permiten un desdoblamiento de la degeneración energética de los orbitales "d" de los cationes. Como resultado se forman los acuo-complejos $[M(H_2O)_n]^{2+}$.

Debe esperarse que para que ocurra la adsorción se produzca una ruptura en esta interacción electrostática y así liberar los cationes. Por ello, la energía consumida en este proceso debe estar en correspondencia con esta interacción electrostática, así como la estabilidad del catión acuo-complejo y su facilidad para perder sus moléculas de agua ligantes.

En este caso como los iones metálicos pasan al adsorbente, considerado un ligante aniónico negativo que interacciona con los cationes, similarmente a las moléculas de agua ligantes, interacciona con los orbitales d de los metales.

El níquel (II) tiende a formar complejos octaédricos. Este ion posee 8 electrones en los cinco orbitales d degenerados. Al ocurrir la degeneración resulta una configuración $t_{2g}^{\ 6}$ eg².

El cobalto (II) presenta una degeneración $t_{2g}^{\ 5}$ eg 2 .

El manganeso (II) presenta una degeneración t_{2g}^3 eg², debido a que su energía de apareamiento es grande como consecuencia de la estabilidad de la subcapa d semillena (d^5).

En el caso de cobre (II) cuya configuración es d⁹ su esfera de coordinación esta distorsionada debido al efecto lan Teller. Por esto los ligandos tienden a acercarse o alejarse para eliminar la degeneración y reducir la energia del complejo.

El hiero (II) presenta una degeneración t_{2q}^4 eg².

El zinc (II) presenta una degeneración t_{2g}^{8} eg² que presenta una energía de apareamiento es grande como consecuencia de la estabilidad de la subcapa d¹⁰.

Para el zinc (II) y manganeso (II) la energía de estabilización producida por el campo cristalino es cero. Es lógico que así sea al tener 5 y 10 electrones d y por tanto orbitales llenos y semillenos, respectivamente.

De manera general el valor escalar de la energía de deshidratación debe aumentar del manganeso al zinc y por ello los acuo-complejos tendrían diferencias en la estabilidad, siendo mas fácil de deshidratare el complejo de manganeso y con efecto continuo el acuo-complejo de zinc.

Otro aspecto que puede explicar la diferenciad e comportamiento es la diferencia de accesibilidad a los sitios de adsorción. Al presentar el manganeso el mayor radio, ser mas polarizable, la facilidad de acceder a los centros de adsorción es mayor y la tendencia en la serie esa disminuir, sin perder de vista el efecto lan Teller que presenta el cobre (II) que provoca un aumento de radio octaédrico y con ello un aumento de la adsorción.

3.13-Estudio cinético.

Cobre (II)

Modelo cinético	Ecuación	\mathbb{R}^2
Pseudo primer orden	y = -0.0784x-2.002	0.929
Pseudo segundo orden	y = 5,6164x + 28,481	0.9991
Elovich	y = 0.0274x+0.0606	0.9904
Difusión intrapartícula	y = 0.0026x + 0.1081	0.7472

Cobalto (II)

Modelo cinético	Ecuación	R ²
Pseudo primer orden	y = -2E-05x + 0.9806	0,8056
Pseudo segundo orden	y = 318,48x + 2430,4	0.9960
Elovich	y = 0.0007x + 0.0004	0.9981
Difusión intrapartícula	y = 0.0001x + 0.0011	0.8461

Níquel (II)

Modelo cinético	Ecuación	\mathbb{R}^2
Pseudo primer orden	y = -0.1477x+0.2984	0.8026
Pseudo segundo orden	y = 0.0006x + 0.0029	0.9971
Elovich	y = 275,44x + 483,54	0.9960
Difusión intrapartícula	y = 45,89x + 806,95	0.8306

Hierro (II)

Modelo cinético	Ecuación	\mathbb{R}^2
Pseudo primer orden	y = -0.2614x+8.4531	0.5976
Pseudo segundo orden	y = 185,64x + 47,616	0.9998
Elovich	y = 0.0013x + 0.0039	0,6641
Difusión intrapartícula	y = 0.0009x + 0.0036	0.8306

Manganeso (II)

Modelo cinético	Ecuación	R ²
Pseudo primer orden	y = -0,1371x - 5,592	0,9428
Pseudo segundo orden	y = 158,62x + 428,64	0.9983
Elovich	y = 0.001x + 0.0025	0.964
Difusión intrapartícula	y = 7E-05x + 0,004	0,7989

Zinc (II)

Modelo cinético	Ecuación	\mathbb{R}^2
Pseudo primer orden	y = -0,053x - 0,5741	0.9899
Pseudo segundo orden	y = 0.0003x+0.1048	0.7373
Elovich	y = 109.46x-124.22	0.8378
Difusión intrapartícula	y = 19.648x-5.5274	0.9825

Se observa un comportamiento de pseudo segundo orden en el cobre (II), níquel (II), hierro (II) y manganeso (II), lo que responde generalmente a un proceso de fisisorción, mientras el cobalto se ajusta al modelo de Elovich, que responde a una quimisorción y el zinc (II) que muestra un modelo cinético de pseudo primer orden además de ocurrir la difusión intrapartícula.

3.13.1 Resultados de los parámetros cinéticos.

Cinética de pseudo segundo orden.

Elemento	q _e	K ₂	t _{1/2}	h ₁
Cu (II)	0.178	1.106	5.0	0.0351
Ni (II)	1666.6	0.000124	4.85	344.4
Fe (II)	0.0054	724.637	0.2557	3.91
Mn (II)	0.0063	58.82	2.7	0.0023

Cinética de Elovich

Elemento	β	α
Co (II)	0.0007	0.0004

Cinética de pseudo primer orden

Elemento	q _e	K ₁	t _{1/2}	h ₁
Zn (II)	-	0.053	13	-

Cinética de difusión intrapartícula

Elemento	k _i
Zn (II)	19.648

3.14-Estudio termodinámico.

Cobre (II)

Isotermas	Ecuación	R ²
Langmuir	y= 0.0809x+0.0378	0.9878
Freundlinch	y=0,3662x+1,6416	0.9755
L-F	y= 0,0352x+0,0469 n=1,5	0.9666
	y= 0,0156x+0,0501 n=2	0.9565
BET	y= 0,076x+0,0055	0,9862
Tempkin	y= 6,225x+7,2265	0,8805
Toth	y= 0,0251x+0,0109 n=1,5	0,9934
	y= 0,0076x+0,0035 n=2	0,9974
Radke-Prausnitz	y= 0,272x-0,0401 B=0,3	0,9337
	y= 0,1877x+0,0068 B=0,5	0,9853
Dubinin-Radushkevich	y= -1*10 ⁻⁷ +3.3013	0.7394
Redlich	y = 0.0352x + 0.0469 n=1.5	0.9666
Combinada	y= 0.2427x+0.0378 n=2	0.9878
	y= 0.1618x+0.378	0.9878

Cobalto (II)

Isotermas	Ecuación	R ²
Langmuir	y= 0.0001x+0.0792	0.9859
Freundlinch	y= 0.4258x+0.2849	0.9605
L-F	y= 1.9549x+0.0655	0.984
	y= 2.8731x+0.0729	0.9868
BET	y= 0.4277x+0.0678	0.7087
Tempkin	y= 3.4189x-2.9034	0.9022
Toth	y= 1.6994x+0.0247 n=1.5	0.9962
	y= 0.4258x+0.2849 n=2	0.9986
Radke-Prausnitz	y= 0.8528x-0.1157 B=0.3	0.7871
	y= 0.9153x-0.0168 B=0.5	0.8683
Dubinin-Radushkevich	y= -2*10 ⁻⁶ x+2.4784	0.7357
Redlich	y=2.8731x+0.0729	0.9868
Combinada	y = 2.6627x+0.047 n=2	0.9635
	y= 3.994x+0.047 n=3	0.9635

Níquel (II)

Isotermas	Ecuación	\mathbb{R}^2
Langmuir	y= 0.634x+0.0787	0.9761
Freundlinch	y= 0.3942x+0.5545	0.986
L-F	y= 0.6813x+0.092	0.9518
	y= 0.7463x+0.0962 n=2	0.941
BET	y= 0.4054x+0.0134	0.924
Tempkin	y= 3.3322x-1.2998	0.8927
Toth	y= 0.5769x+0.0297 n=1.5	0.9864
	y= 0.5062x+0.0117 n=2	0.9941
Radke-Prausnitz	y= 0.6668x-0.0709 B=0.3	0.9641
	y= 0.6206x+0.021 B=0.5	0.9934
Dubinin-Radushkevich	y= -9*10 ⁻⁷ x+2.5142	0.7019
Redlich	y= 0.7463x+0.0962	0.941
Combinada	y= 1.9019x+0.0787 n=2	0.9761
	y= 1.2679x+0.0787 n=3	0.9761

Hierro (II)

Isotermas	Ecuación	\mathbb{R}^2
Langmuir	y= 0.0008x+0.0931	0.9894
Freundlinch	y= 0.319x+0.7514	0.9566
L-F	y= 0.4403x+0.0927 n=1.5	0.9848
	y= 0.4355x+0.093	0.9844
BET	y= 0.7681x-0.0869	0.7322
Tempkin	y= 2.1284x+1.0192	0.8418
Toth	y= 0.3568x+0.041 n=1.5	0.9758
	y= 0.2708x+0.0183 n=2	0.9825
Radke-Prauinitz	y= 0.5669x-0.0265 B=0.3	0.9844
	y= 0.4881x+0.0541 B=0.5	0.9857
Dubinin-Radushkevich	y= -6*10 ⁻⁷ x+2.2258	0.7016
Redlich	y= 0.4355x+0.093	0.9844
Combinada	y= 0.8967x+0.0894 n=2	0.9872
	y= 1.3451x+0.0894 n=3	0.9872

Manganeso (II)

Isotermas	Ecuación	\mathbb{R}^2
Langmuir	y= 0.0008x+0.1013	0.9868
Freundlinch	y= 0.2895x+0.764	0.9848
L-F	y= 0.106x+0.1012	0.9864
	y= 0.0636x+0.1013	0.9864
BET	y= 0.8998x-0.1043	0.8239
Tempkin	y= 1.6434x+1.8531	0.8439
Toth	y= 0.0857x+0.0588 n=1.5	0.9361
	y= 0.042x+0.0262	0.9669
Radke-Prausnitz	y= 0.4266x+0.0123 B=0.3	0.9987
	y= 0.3093x+0.0772 B=0.5	0.9945
Dubinin-Radushkevich	y= -1*10 ⁻⁷ x+2.0813	0.6533
Redlich	y= 0.0636x+0.1013	0.9864
Combinada	y= 0.3542x+0.0999	0.9874
	y= 10.5313x+0.0999	0.9674

Zinc (II)

Isotermas	Ecuación	\mathbb{R}^2
Langmuir	y= 0.0618x+0.0666	0.9922
Freundlinch	y= 0.3013x+1.3906	0.9467
L-F	y= 0.0191x+0.0793 n=1.5	0.9756
	y= 0.006x+0.0836	0.9677
BET	y= 0.2642x-0.0008	0.9387
Tempkin	y= 2.5404x+6.2666	0.9469
Toth	y= 0.0171x+0.0229 n=1.5	0.9951
	y= 0.0045x+0.0085 n=2	0.9981
Radke-Prausnitz	y= 0.3305x-0.041 B=0.3	0.9219
	y= 0.201x+0.0237 B=0.5	0.9805
Dubinin-Radushkevich	y= -7*10 ⁻⁷ x+2.6971	0.8348
Redlich	y= 0.006x+0.0836	0.9677
Combinada	y= 0.1235x+0.0666	0.9921
	y= 0.1853x+0.066	0.9921

La adsorción de hierro (II) se puede ajustar al modelo de Langmuir. Zinc (II), níquel (II), cobre (II) y cobalto (II) al modelo de Toth, modelo que toma en cuenta las consideraciones de Langmuir pero considera la heterogeneidad de la superficie del sólido. Al modelo termodinámico de Radke-Prausnitz se ajusta el manganeso (II).

Conclusiones parciales.

- 1. Para obtener un buen rendimiento en el proceso de síntesis se utiliza concentraciones de 2.498 mol/L para el Na₂O.SiO₂.nH₂O y 2.368 mol/L para el MgCl₂ a la temperatura de 30 ° C.
- 2. El producto es poco soluble en agua, con una gran capacidad de intercambio iónico aparente. El silicato de magnesio posee poca resistencia química. La sustancia presenta gran superficie específica (124.88 m²/g) y (152.69 m²/g), sólido poroso que presenta gran adherencia, teniendo baja cristalinidad.
- 3. Los iones Cu (II), Ni (II), Fe (II), y Mn (II), presentan una cinética de pseudo segundo orden, usando como punto de modelación que estos iones de carga 2+ interactúan con dos centros de adsorción. El zinc tiene una cinética de pseudo primer orden evidenciando también la difusión intrapartícula.
- Los iones Cu (II), Ni (II), Co(II) y Zn (II), ajustan el modelo termodinámico de Toth, Al modelo termodinámico de Radke-Prausnitz se ajusta la adsorción del ion manganeso (II). La adsorción de hierro (II) se puede ajustar al modelo de Langmuir,



Conclusiones finales

En el presente trabajo los resultados obtenidos han permitido concluir:

- 1. El producto MgO.SiO₂.nH₂O fue sintetizado sobre la base del diseño experimental a partir de cloruro de magnesio y silicato de sodio. Con una composición química de oxido de magnesio de 35.40%, dióxido de silicio 54.28%, óxido de hierro (III) 0.91%, óxido de sodio 0.15% y agua 9.23%.
- Este compuesto inorgánico presenta agua zeolítica en su composición lo cual le confiere determinadas características químicas y físicas. Es un sólido poroso de color blanco, que presenta gran adherencia y baja cristalinidad.
- 3. La cinética es prácticamente física la mayoría de los iones estudiados obedecen a un modelo cinético de pseudo segundo orden, exceptuando el elemento de transición zinc. La difusión intrapartícula no es un mecanismo a considerar, sólo se presenta para el zinc (II).
- 4. Se obtuvieron las curvas isotermas de sorción y se observa correlación con el modelo propuesto por Langmuir para el ion hierro (II). Para los iones zinc (II), níquel (II), cobre (II) y cobalto (II) el modelo de Toth y para el manganeso (II) el modelo termodinámico de Radke-Prausnitz.



Recomendaciones

- 1. Verificar mediante microcalorimetría diferencial para dilucidar el mecanismo de adsorción.
- 2. Estudiar la adsorción a diferentes pH, tamaño de partícula, iones interferentes y velocidades de agitación.
- 3. Estudiar la posibilidad de realizar el proceso de adsorción a diferentes temperaturas para hallar las variaciones de energía libre, entropía y entalpía de dicho proceso.



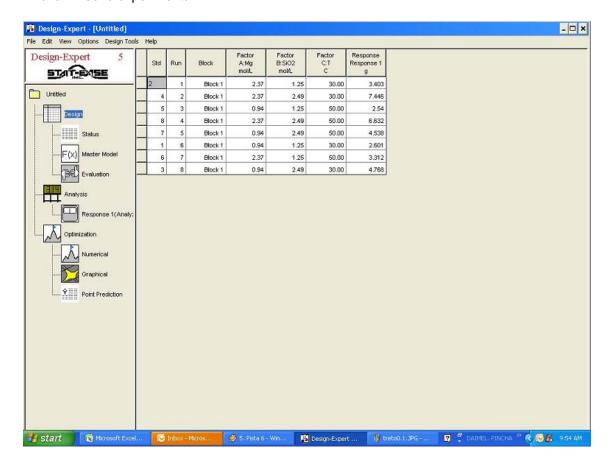
- 1. Clasificación de silicatos Manual de mineralogía; Cornelius Klein, Cornelius S.Hurbert Jr.; Ed reverté; 4ª ed. pp.495 616.
- 2. Carrado K. A. and A. Awaluddin: The direct synthesis of organic and organo metallic- containing mica- type aluminosilicates, Preprints, Symposium on Chemically Modified Molecular Sieves, 206th ACS National Meeting, Chicago, (August 22-27,1993), vol. 38 (3), pp. 518-521
- 3. Reyes Melo, Martín E. e Hinojosa Rivera Moisés. Estructura de sólidos amorfos. Ingenierías, Octubre-Diciembre (2000), Vol III No 9.
- 4. Braun, Eliécer, Arquitectura de sólidos y líquidos, serie la ciencia para todos, Fondo de cultura económica. (1997), México, D.F.
- 5. Soriano de la Cruz Rudivel, Tesis de grado. Estudio preliminar de la sorción e intercambio de algunos iones (II) de la primera serie de transición con un zeolitoide de producción nacional. (2001-2002)
- 6. SWAMY V, D. (1996) Thermody and thermopysical propiertes of Ca y Mg silicates from Raman spectra, lattice dynamics and termodinamic evaluation. Phys.Chem.Miner, 23, 286.
- 7. W.EITEL (1964) Silicate Science. Academic Press 1-6.
- 8. Cotton F. A, Willkinson G. Química Inorgánica Avanzada, Cuarta Edición 1988. Editorial Limusa, México, página 472.
- 9. J.V.Smith. Mineral.Soc.A.Spec. Parte I (1963) 281.
- 10. Atkins, P.W., *Fisicoquímica*, 3a edición, Addison-Wesley Iberoamericana, EUA, 1991.
- 11. Potgeiter, J.H., "Adsorption of Methylene Blue on Activated
- Carbon", J. Chem. Educ., 68[4] 349-350 (1991).
- 12. Glasstone, S., Tratado de Química Física, séptima edición, Ediciones Aguilar, Madrid, 1968.
- 13. Allen, Sthephen J. Et al. Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. Bioressuorce Technology, v. 88, p 143-152, 2003.
- 14. Azizian, Saeid. Kinetic Models of Sorption a Theoretical Analysis. Journal Colloid and Interface Science. V. 276, p 47-52, 2004.
- 15. HO. Y. S.; McKAY, G. The Sorption of Lead (II) Ions on Peat. *Water Research*, v.33, n. 2, p. 578-584, 1999-c.

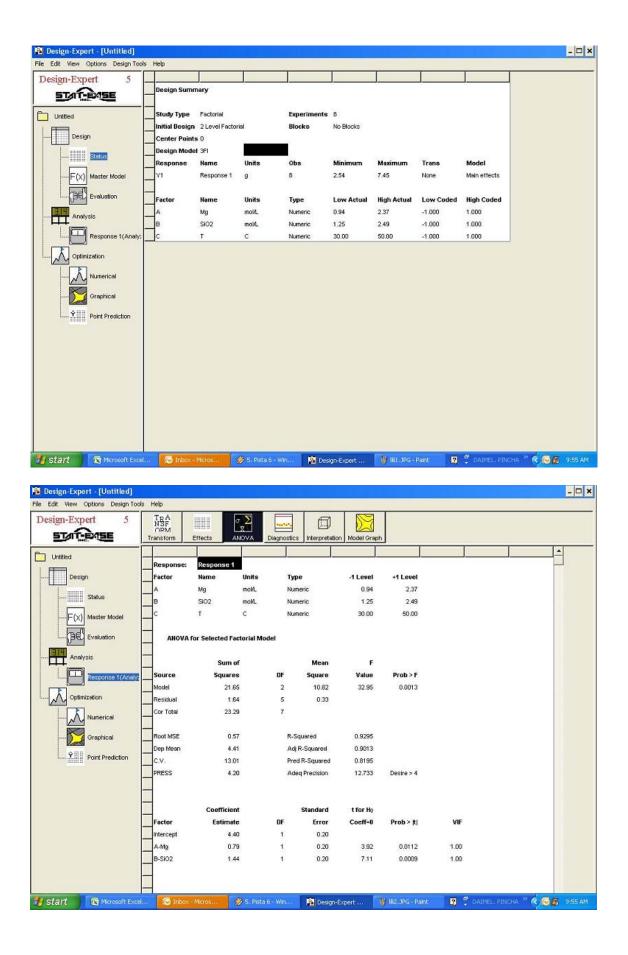
- 16. AKSU, Zümriye; TEZER, Sevilay. Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch System: Effect of Temperature. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 431-439, 2000.
- 17. Ho Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials, 2006. 136 (3): 681-689.
- 18. Igwe J. C., A. A. Abia. A bioseparation process for removing heavy metals from waste using biosorbents. African Journal of Biotechnology. 2006. 5(12): 1167-1179.
- 19. Potgeiter, J.H., "Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon", *J. Chem. Educ.*, 68[4] 349-350 (1991).
- 20. Descontaminación ambiental mediante adsorbentes., de. E:F:R Reinoso. 2005 Alicantes España: Red Temática. Red iberoamericana de adsorbentes para la descontaminación ambiental.
- 21. Lic. Ponjuan Adolfo M.C. Blanco José. Química Inorgánica, Tomo II, parte I, Pág. 147. La Habana 1979.
- 22. López Planes R. Diseño estadístico de experimentos. Editorial científico técnico. La Habana.1988.
- 23. Oficina territorial de normalización. Normas Cubanas de análisis químico.1985.
- NC 44-19-4, 88. Determinación gravimétrica de SiO₂.
- NC 44-44, 88. Determinación fotométrica de Fe₂O₃.
- NC 23-22, 79. Determinación volumétrica de magnesio. Método quelatométrico.
- NC 23-24, 79. Determinación fotométrica de hierro.
- NC 23-31, 79. Determinación fotométrica de Silicio.
- NC 24-20, 84. Silicato de Sodio. Análisis químico.
- 24. Eduardo Márquez Canosa, Tomas Noel Herrera Vasconcelos y Nancy Maritza Gutiérrez Duques. Características físico-químicas de las zeolitas naturales como medio filtrante. Asociación brasileña de ingeniería Sanitaria y Ambiental (ABES) XXIIV Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental 25. Iraizoz Colarte A., Bilbao O y Barrios M. A. Manual de Practicas de Laboratorio de Tecnología Farmacéutica II. Ediciones ENSPES. La Habana. 1987.
- 26. Iraizoz Colarte A., Bilbao O y Barrios M. A. Conferencia de Tecnología Farmacéutica II Ediciones ENSPES. La Habana 1989.

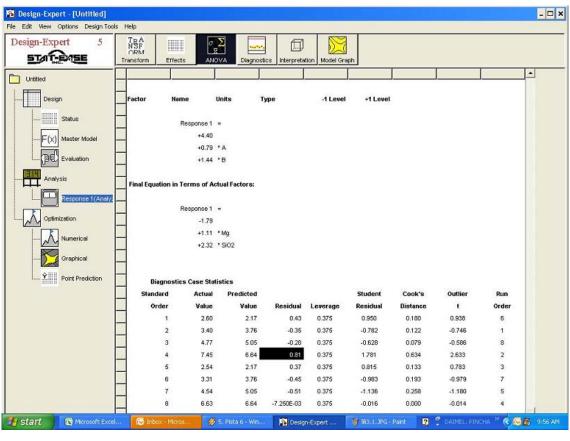
- 27. Llopiz Yurel J.C. Análisis Térmico. U.H. 1986.
- 28. Fick's first law states that the rate of diffusion of a fluid is proportional to its concentration gradient: Fick's A (1855) Ann. Physik 94,59 Corriglia S.C (1980) J. Catl. 102/401.
- 29. Thomas, M.B.B. An index of Publisher Infrared Spectra Vol IV. Britis Information Servise N.Y. 1989.
- 30. Puchol R.Q., Ramos M.G. y González O H. Publicaciones docentes de la UCLV. Santa Clara, 1986.
- 31. Llopiz Yurel J.C.La difracción de los rayos X. Universidad de la Habana.1986.
- 32. Darias Pérez M. Introducción a la Química Coloidal. Editorial Pueblo y Educación. La Habana. 1987.
- 33. Myroslav Sprynsky, Boguslaw Buszewki, Artur P. Terzyk Jacek Namiensnik. Journal of Colloid and Interface 304 (2006) 21-28 Science Study of The selection mechanism of heavy metal (Pb ²⁺, Cu ²⁺, Ni ²⁺ and Cd²⁺) adsorption on clinoptitolite.
- 34. Luis Pina Georgina, Dorojova N. Ebgenia. Temas de Análisis intrumental I Tomo IV. La Habana, 1990.
- 35. Cao Vázquez R. Compuestos de Coordinación. Editorial Pueblo y Educación. Cuidad de La Habana, 1987.

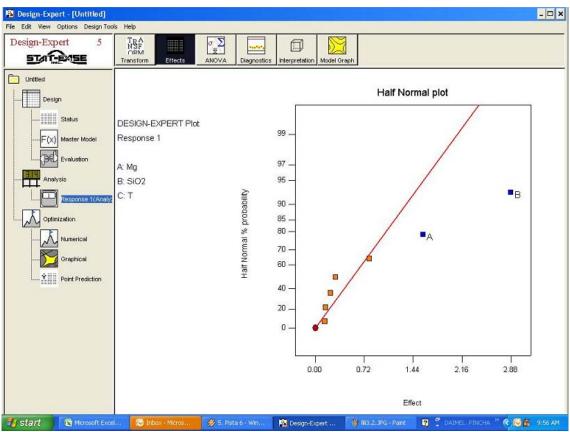


Anexo I Diseño experimental.

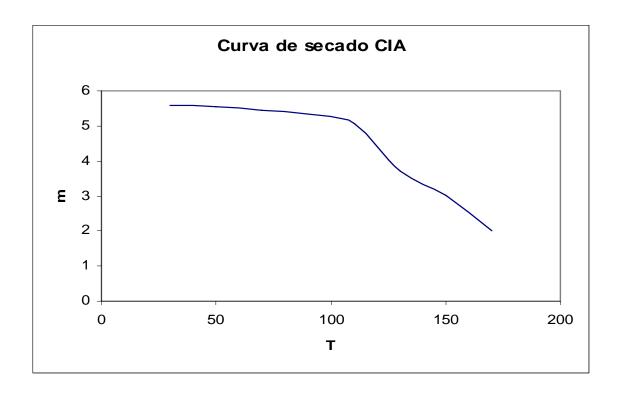




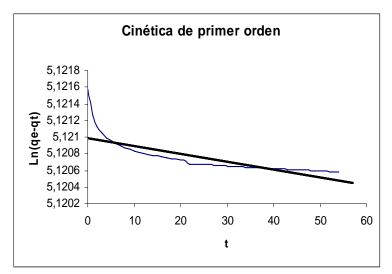


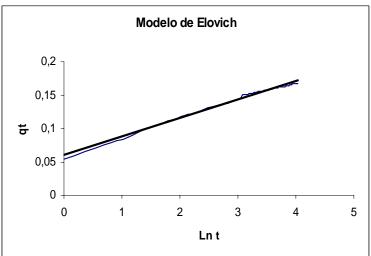


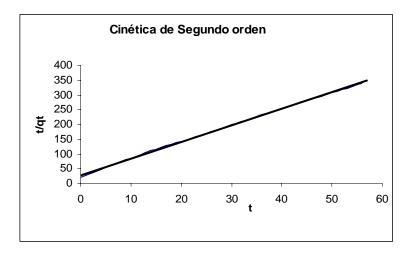
Anexo II. Curva de secado.

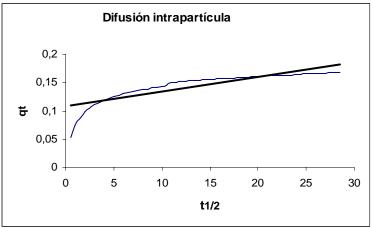


Cobre (II)

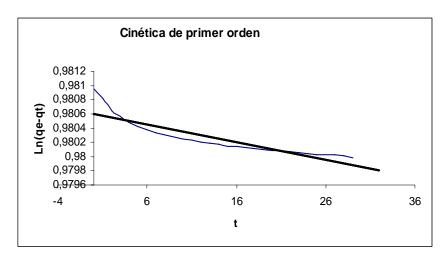


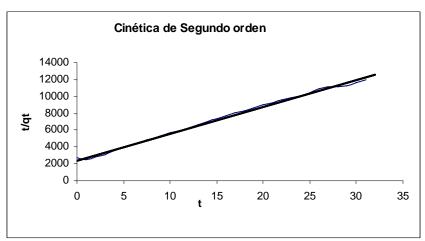


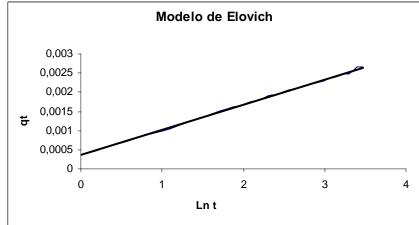


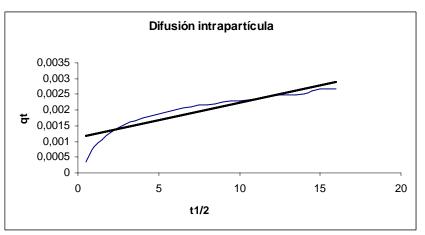


Cobalto (II)

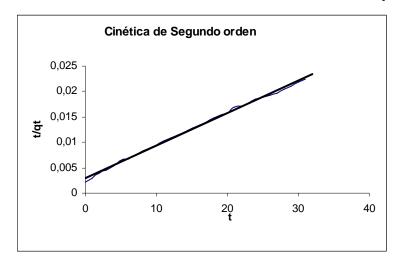


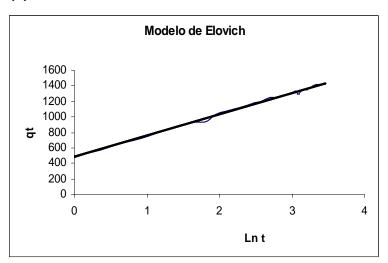


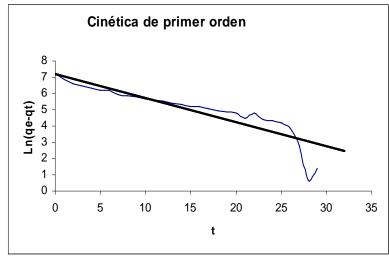


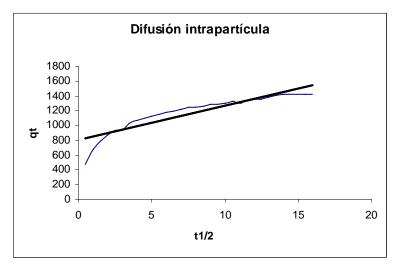


Níquel (II)

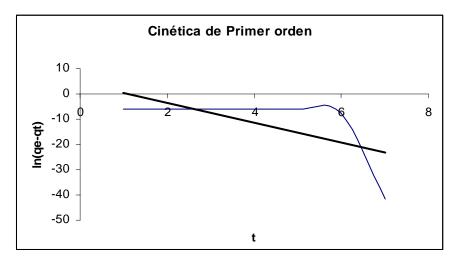


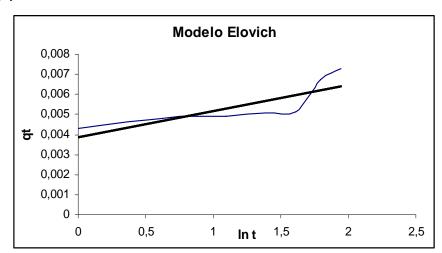


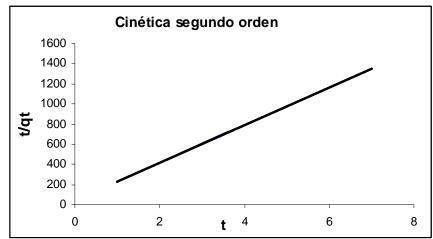


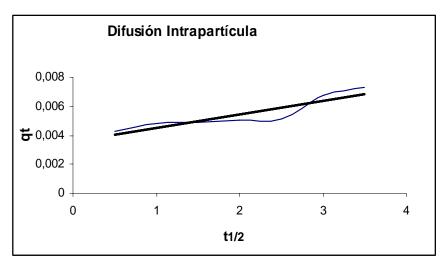


Hierro (II)

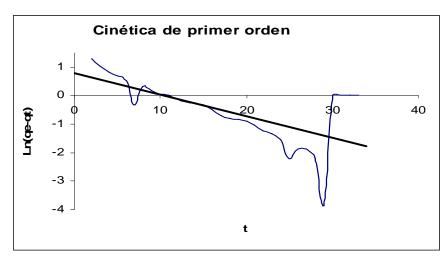


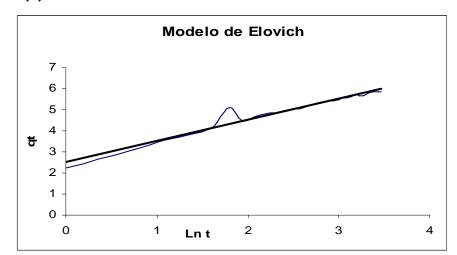


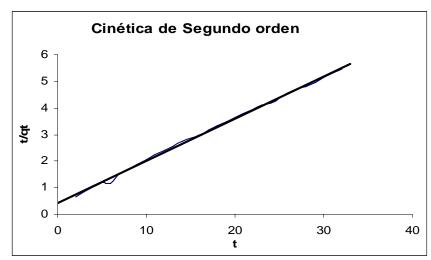


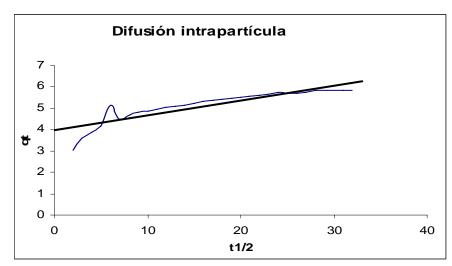


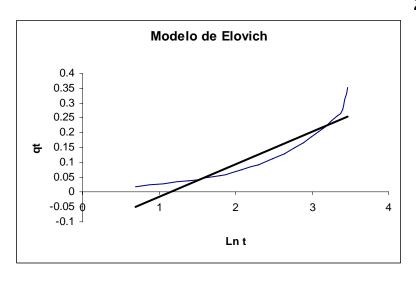
Manganeso (II)



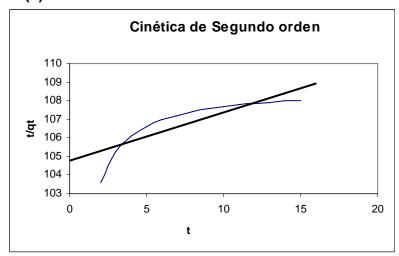


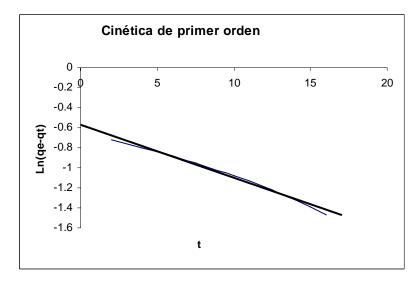


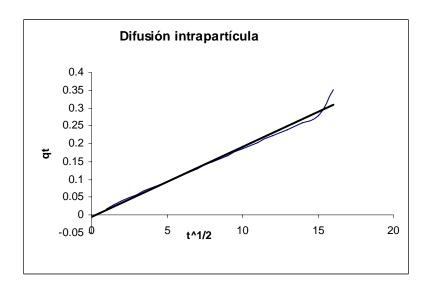




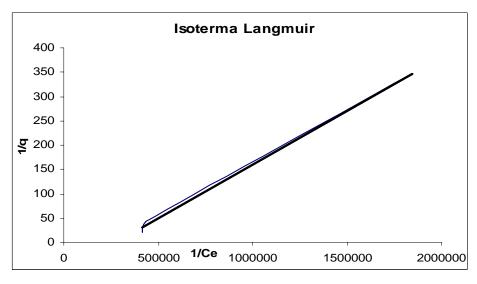






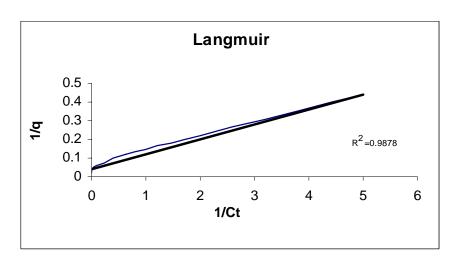


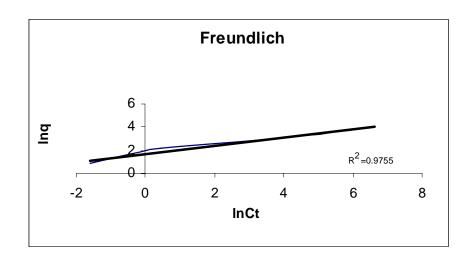
Estudio termodinámico realizado para el azul de metileno.

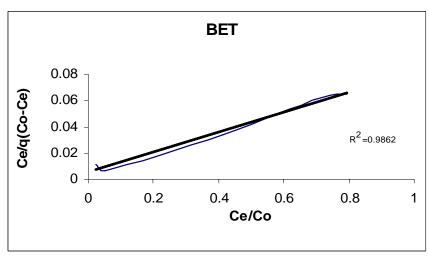


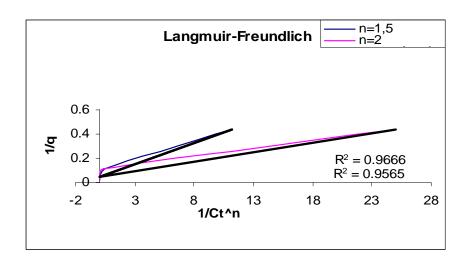
 $R^2 = 0.9976$

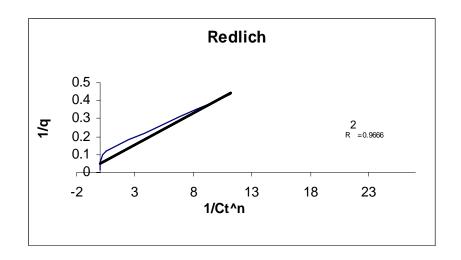
Estudio termodinámico realizado al cobre (II) a la temperatura de 25° C en silicato de magnesio como sorbente:

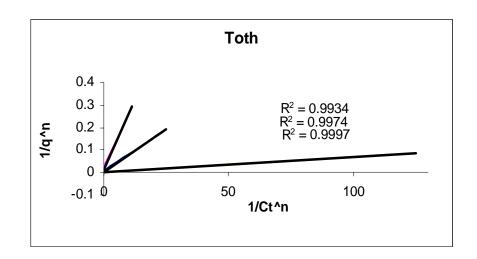


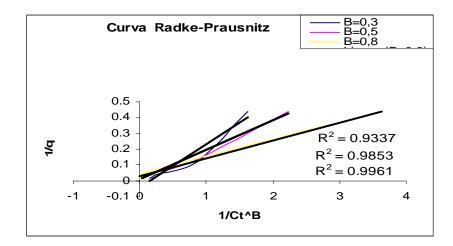


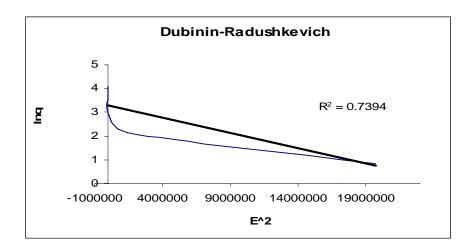


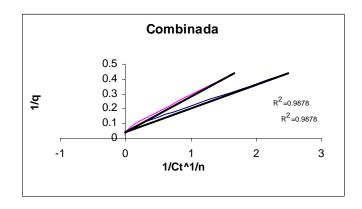


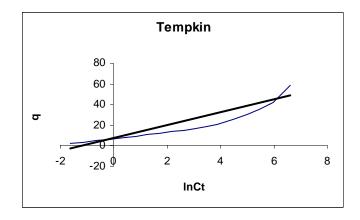




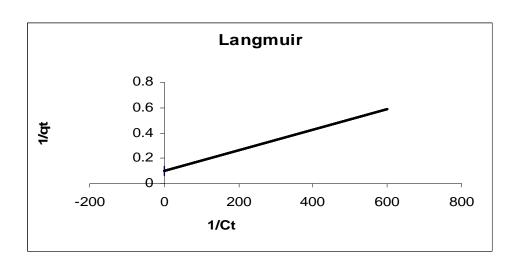


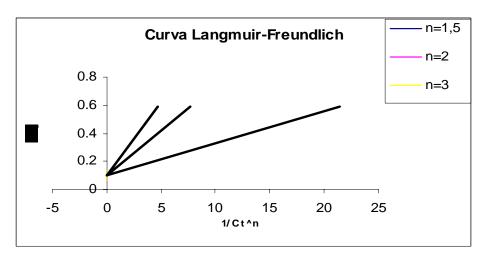


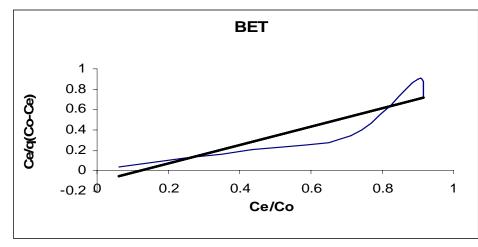


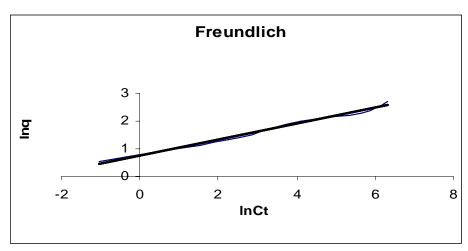


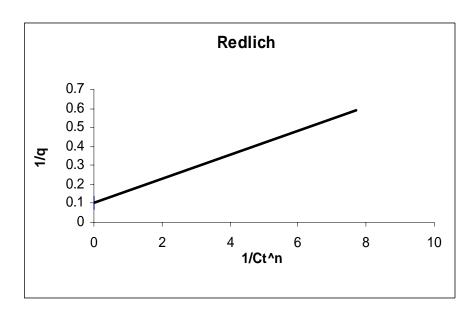
Gráficos del estudio termodinámico realizado para el manganeso (II) a la temperatura de 25° C en silicato de magnesio como sorbente:

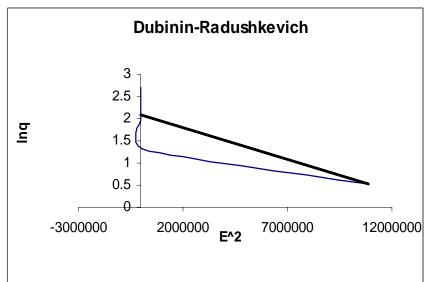


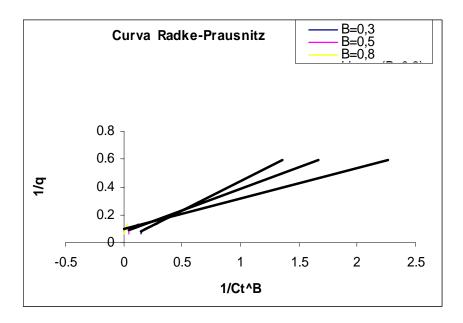


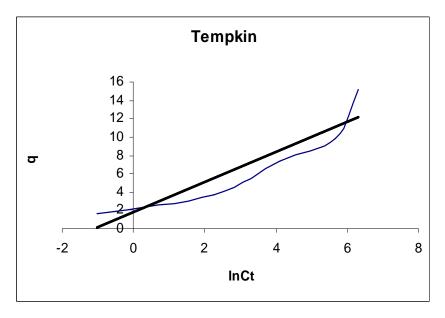


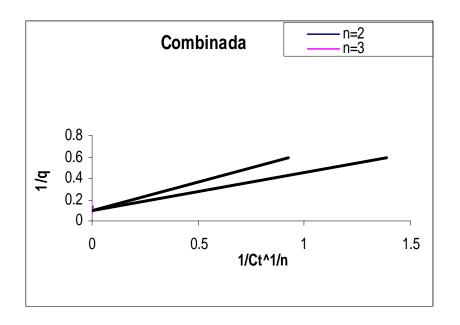


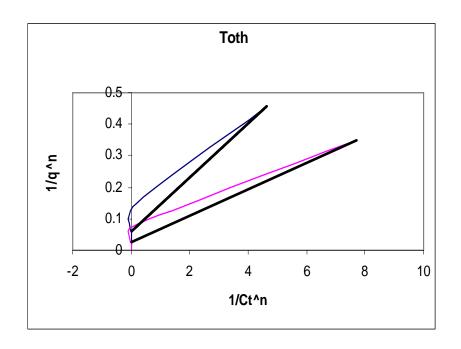




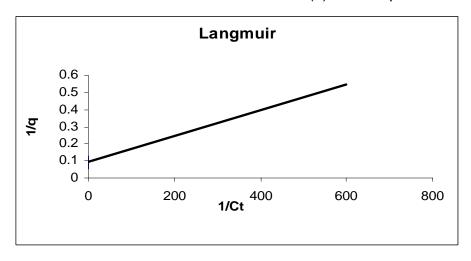


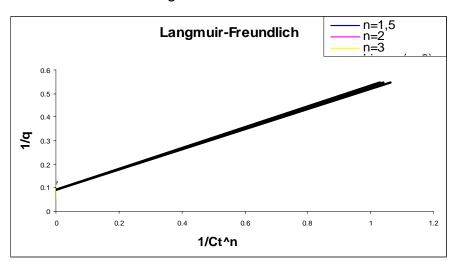


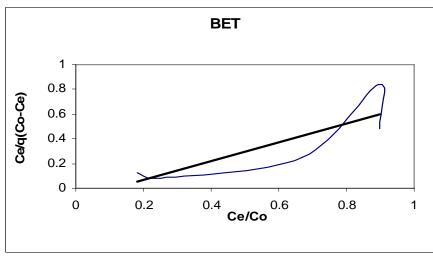


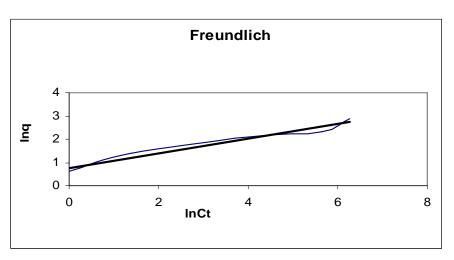


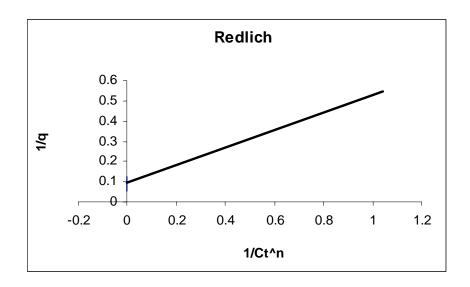
Estudio termodinámico realizado al hierro (II) a la temperatura de 25° C en silicato de magnesio como sorbente:

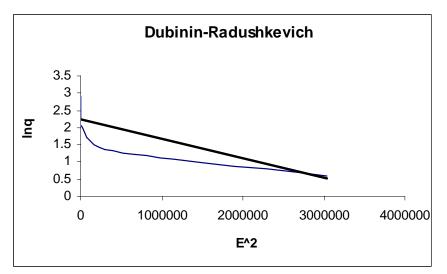


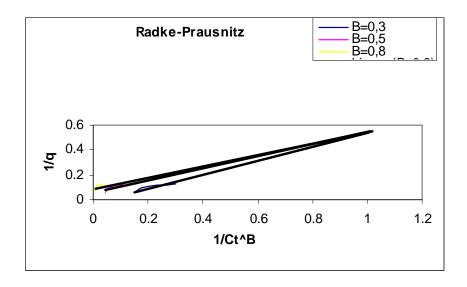


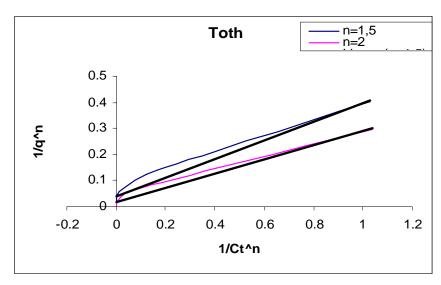


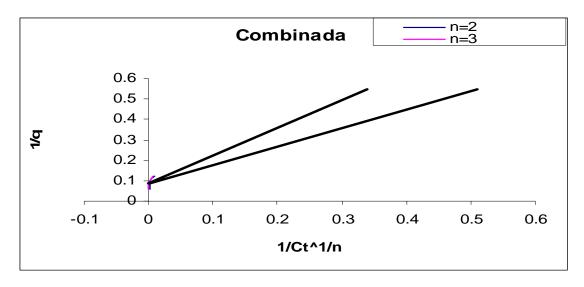


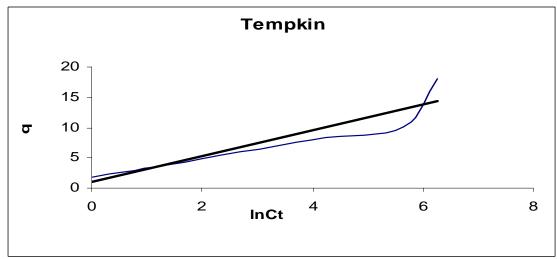




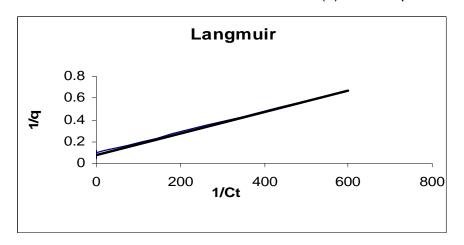


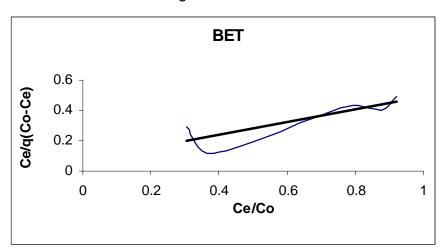


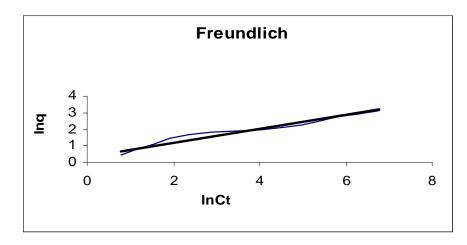


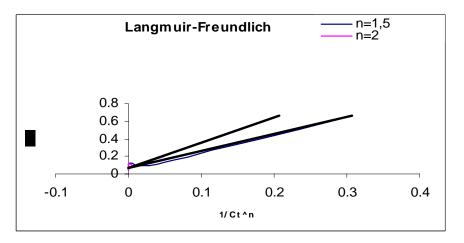


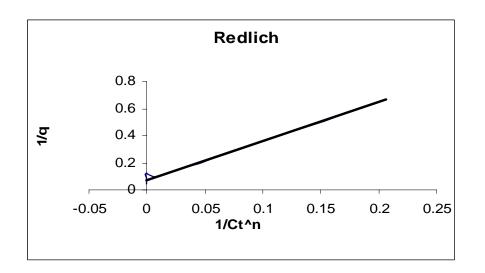
Estudio termodinámico realizado al cobalto (II) a la temperatura de 25° C en silicato de magnesio como sorbente:

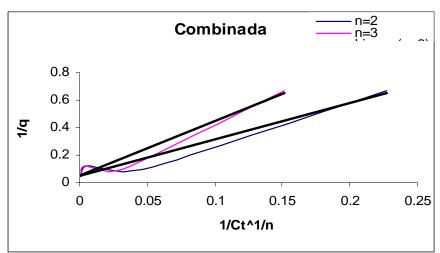


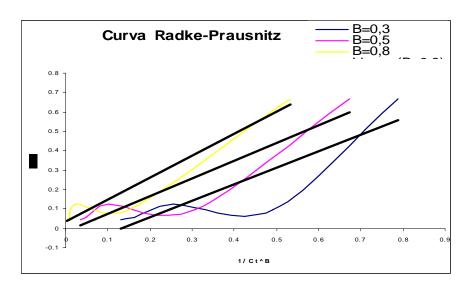


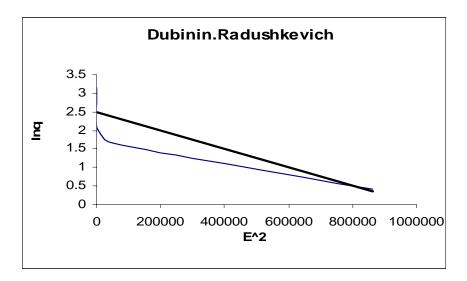


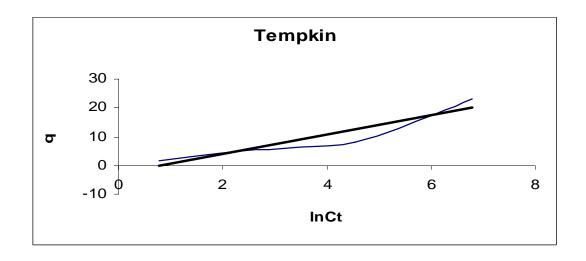


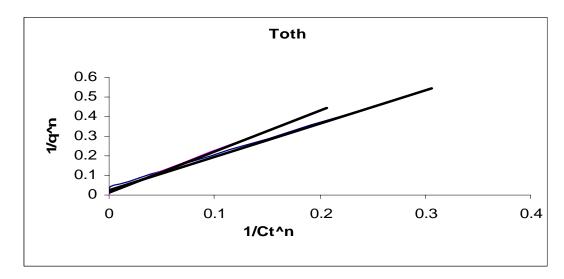






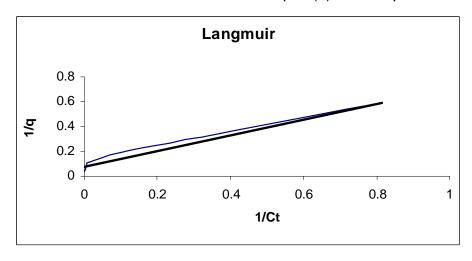


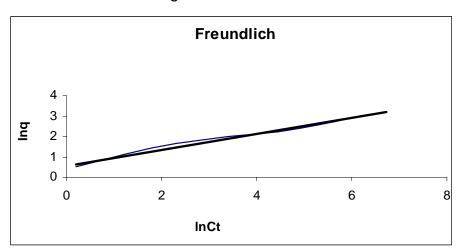


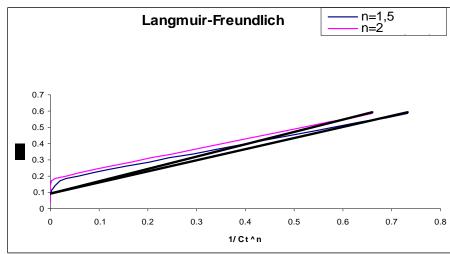


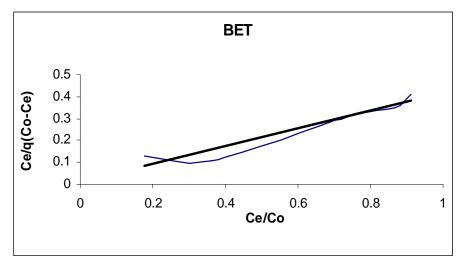
Anexo IV. Gráficos del estudio termodinámico.

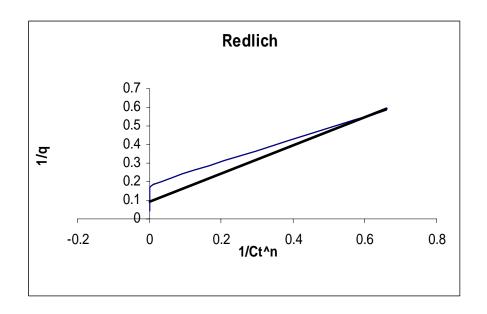
Estudio termodinámico realizado al níquel (II) a la temperatura de 25° C en silicato de magnesio como sorbente:

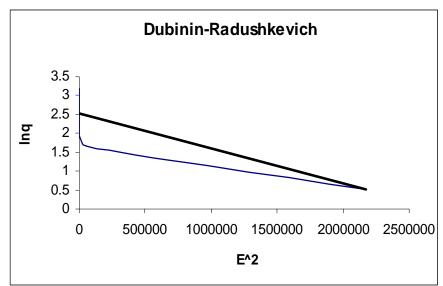


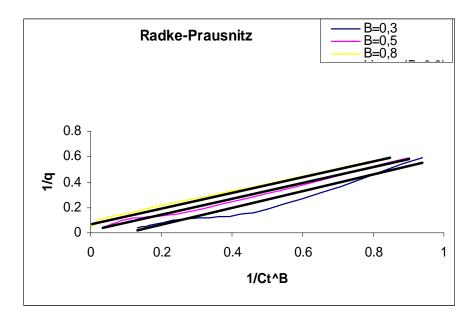


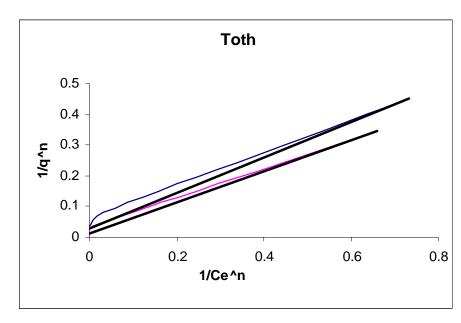


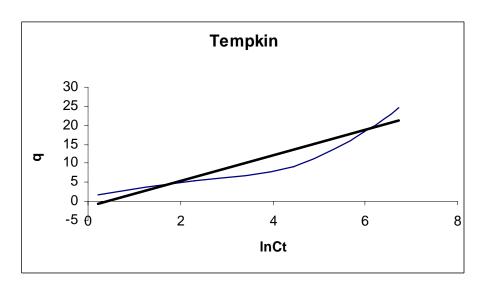


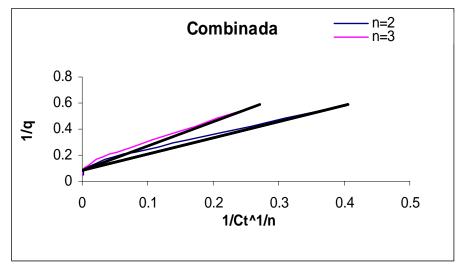












Gráficos del estudio termodinámico realizado para el zinc (II) a la temperatura de 25° C en silicato de magnesio como sorbente:

