



ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE IONES Cu (II) EN UN SORBENTE DE BASE SILÍCICA EN RÉGIMEN ESTÁTICO MEDIANTE EFECTOS MECÁNICOS Y SONORIZACIÓN.

J. O. Prieto García¹; P. J. Villegas Aguilar¹; B. Bucki Wasserman² y J. O. Prieto Entenza³

¹Departamento de Lic. Química, Fac. Química - Farmacia, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba.

Teléfono: (+53) 42 273173 - Fax: (+53) 42 281608 - email: joprietog@yahoo.com.mx, pjva@fim.uclv.edu.cu

²GESE, Regional Académica Confluencia, Universidad Tecnológica Nacional, Plaza Huincul, 8318, Neuquén, Argentina.

Teléfono: (+54) 299 4960510 – Fax: (+54) 299 4960510 - Email: ingbucki@fbtel.com.ar

³ Universidad de las Ciencias Informáticas. La Habana. Email: jprieto@uci.cu

RESUMEN

El presente trabajo expone las determinaciones que se efectuaron para determinar los procesos de sorción de iones Cu (II) en régimen estático con y sin impulsos ultrasónicos en un producto de base silícica con agua de comportamiento zeolítico en su estructura obtenido mediante un proceso de gelificación. Se escogieron dos fracciones con tamaños de partículas diferentes (0.071 y 0.125 mm de diámetro) a las cuales se les determinaron: densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, densidad verdadera, compresibilidad, porosidad, factor de forma, superficie específica. El proceso de sorción de iones se lleva a cabo en determinadas condiciones de acidez, temperatura, pulso, concentración de iones Cu²⁺, diámetro de partícula y tiempo. Desde otro punto de vista se obtuvo el producto con iones cobre (II) con condiciones específicas de acidez, velocidad de agitación, diámetro de partícula, temperatura, concentraciones de iones Cu²⁺ y tiempo de contacto.

Palabras clave: adsorción, sorción, zeolitas, efectos mecánicos y sonorización

I. INTRODUCCIÓN

Los ultrasonidos son vibraciones y ondas elásticas en una banda de frecuencia de 10⁴ – 10⁹ Hz. La propagación de ultrasonido por un medio físico provoca una serie de efectos específicos que son empleados en la técnica y la ciencia.

La técnica es empleada en el intercambio iónico donde se destacan tres etapas:

La difusión externa de los iones intercambiables hacia la superficie exterior del sorbente y a la inversa.

La difusión interna de los iones intercambiables en los granos de los sorbentes.

La reacción química heterogénea.

En la mayoría de los casos la velocidad de la reacción química supera considerablemente la de difusión de los reactivos y los productos de la reacción. El usosistemático de ultrasonido permite intensificar los procesos de intercambio iónico por la apertura más completa de los microporos bajo la acción de la cavitación. En condiciones de cavitación crece el número de enlaces moleculares no compensados en la superficie del sorbente, comprendida entre ella la superficie de las paredes de los capilares, así como se facilita la acción de la penetración de la solución en los microcapilares, antes eran inaccesibles. Los procesos intracapilares se intensifican en el campo acústico dando cuenta del efecto acústicapilar relacionado con el aumento de la altura y velocidad de ascenso del líquido en los capilares. Trabajos experimentales muestran que el ultrasonido acelera los procesos difusivos externos, crean zonas de macro y microagitación, reducen los gradientes de las concentraciones de las superficies diluidas en el límite de separación de las fases sólida y líquida.

La velocidad de las reacciones químicas heterogéneas depende de la velocidad de difusión de las moléculas e iones hacia los límites de separación de las fases, de la interacción química y la difusión de los productos de reacción. (Casadonte et. colab., 1994).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio comienza con la obtención de la ecuación que rige el proceso de sorción e intercambio en condiciones estáticas por medios mecánicos y con impulsos ultrasónicos. Seguidamente se obtiene la curva de adsorción donde se relacionan los valores de q_A (Capacidad de intercambio) vs C_A (Concentración de equilibrio). Luego del análisis de las curvas de sorción se hace necesario determinar los factores de separación y los coeficientes de selectividad. El primero viene dado por la expresión

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

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

Si $\alpha_B^A < 1$ el zeolitoide prefiere a su propio ion.

Si $\alpha_B^A = 1$ el zeolitoide no tiene preferencia por ninguno de los dos iones.

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

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

Si los iones poseen igual carga como en el presente caso ($Z_A = Z_B$), entonces:

$$K_B^A = (\alpha_B^A)^{Z_B} \quad (3)$$

III. PARTE EXPERIMENTAL

El producto empleado para lograr el intercambio con iones cobre (II) fue el silicato de calcio monohidratado de alto desorden reticular obtenido por gelificación a partir de soluciones de cloruro de calcio y silicato de sodio y presenta las características físicas que a continuación se detallan en la Tabla 1.

Tamaño de partícula (mm)	0,071	0,125
Densidad aparente (g/cm ³)	0,31	0,35
Densidad aparente por aprisionamiento (g/cm ³)	0,61	0,62
Densidad verdadera (g/ml)	1,848	1,848
Compresibilidad (%)	49,18	43,54
Porosidad (%)	83,23	81,08
Factor de forma	0,23	0,29
Superficie específica (m ² /g)	521	400

Tabla 1. Características físicas del producto.

El proceso de adsorción en régimen estático, con y sin impulsos ultrasónicos, se realiza empleando 40 ml. de solución de iones Cu²⁺ puestos en contacto con 0,1 g de adsorbente silícico de acuerdo a las condiciones que se describen en el diseño experimental, determinándose la concentración residual de los iones Cu²⁺ y la concentración de iones Ca²⁺ mediante técnica por absorción atómica. Se realiza un diseño experimental empleando impulsos ultrasónicos donde tomaron en cuenta los siguientes valores: diámetro de partícula (0,12 y 0,07 mm.), concentración inicial (1 y 0,5 g/l.), pH (6 y 3), pulso (0,5 y 6 s), tiempo (1 y 5 min.) y temperatura (30° y 60 °C) y se plantea un diseño 2⁶⁻², efectuando la búsqueda de las mejores condiciones de adsorción e intercambio. Para el diseño experimental sin impulsos ultrasónicos tomó en cuenta, por su parte, diámetro de partícula (0,12 y 0,07 mm.), concentración inicial (1 y 0,5 g/l.), pH (6 y 3), velocidad de agitación (100 y 300 rpm), tiempo (5 y 10 min.) y temperatura (30° y 60 °C) y se plantea un diseño 2⁶⁻². (Colectivo de autores., 1992).

III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

En el análisis en primera instancia del diseño experimental para el proceso de sorción de iones cobre (II) por sonorización, puede apreciarse como el diámetro de partícula, concentración inicial de la solución, pH, pulso y tiempo de contacto se ven favorecidos en el proceso de captación de los iones Cu²⁺; además la ecuación sugiere que hay un grupo de interacciones influyentes en el proceso, pero estas tienen que ser investigadas para llegar a un análisis final. (Pitzer K.S., 1991).

La matriz obtenida se exhibe en la Tabla 2 que se muestra a continuación:

Experimento	d (mm)	C _i (g/L)	pH	Pulso (s)	t (min.)	T (°C)	%Cu Sor
1	0,12	0,50	6	0,50	1	60	41,30
2	0,12	0,50	6	6,00	1	30	23,91
3	0,12	1,00	6	6,00	5	60	39,26
4	0,07	1,00	6	0,50	1	30	29,63
5	0,07	0,50	3	6,00	1	60	4,35
6	0,07	1,00	6	6,00	1	60	34,81
7	0,12	1,00	3	6,00	1	30	39,26
8	0,12	1,00	3	0,50	1	60	25,93
9	0,07	1,00	3	0,50	5	60	30,37
10	0,07	0,50	6	6,00	5	30	32,61
11	0,07	0,50	3	0,50	1	30	0
12	0,12	0,50	3	0,50	5	30	10,87
13	0,12	0,50	3	6,00	5	60	0
14	0,07	0,50	6	0,50	5	60	30,43
15	0,12	1,00	6	0,50	5	30	34,07
16	0,07	1,00	3	6,00	5	30	31,11

Tabla 2. Matriz del diseño experimental asistido con ultrasonidos (d: diámetro; t: tiempo; T: temperatura).

Dicha ecuación se muestra a continuación:

$$Y = 25.01 + 4.23A + 7.44B + 7.88C + 0.044D + 0.36E + 0.12(A*B) - 1.51(A*D) - 3.12(A*E) + 2.76(B*D) + 2.84(A*B*D) \quad (4)$$

Donde:

- Y Por ciento de adsorción
- A Diámetro de partícula.
- B Concentración inicial.
- C pH.
- D Pulso.
- E Tiempo

A continuación se muestra la matriz obtenida por efectos mecánicos

Experimento	d (mm)	C _i (g/L)	pH	Vel (rpm)	t (min.)	T (°C)	%Cu Sor
1	0,07	0.50	3	100	5	30	5.20
2	0,12	0.50	6	100	5	30	9.61
3	0,07	1.00	6	100	5	60	7.11
4	0,12	1.00	3	100	5	60	1.90
5	0,07	0.50	6	300	5	60	20.20
6	0,12	0.50	3	300	5	60	0
7	0,07	1.00	3	300	5	30	2.00
8	0,12	1.00	6	300	5	30	10.63
9	0,07	0.50	3	100	10	60	2.03
10	0,12	0.50	6	100	10	60	0
11	0,07	1.00	6	100	10	30	10.6
12	0,12	1.00	3	100	10	30	2.22
13	0,07	0.50	6	300	10	30	17.62
14	0,12	0.50	3	300	10	30	2.74
15	0,07	1.00	3	300	10	60	2.95
16	0,12	1.00	6	300	10	60	14.7

Tabla 3: Matriz de diseño experimental sin ultrasonido

La ecuación que responde al por ciento de adsorción e intercambio es:

$$Y = 8.06 + 5.69pH \quad (5)$$

Es apreciable el porcentaje de sorción de cobre (II) sobre la matriz silícica con impulsos ultrasónicos en comparación con el mismo sin efecto mecánico. A continuación se puede observar la tabla que recoge los parámetros de la curva de adsorción para un tamaño de grano de 0.125 mm. de diámetro obtenidos por sonorización.

Conc total(mg/L)	mg adsorbidos	qa(mg/g)	Conc Cu(mg/L)	Conc Cu/qa(g/L)	Ln qa	Ln Conc Cu
2790	20.07	100.35	2121	21.14	4.6086	7.6596
1710	16.38	81.9	1164	14.21	4.4054	7.4169
1220	13.34	66.7	775.33	11.62	4.2002	6.6532
620	10.06	50.5	281.33	5.59	3.918	5.6395
90	2.17	10.85	17.6	1.62	2.3841	2.8713

Tabla 4: Valores de los parámetros termodinámicos de la curva de adsorción

X _{Cu(s)}	X _{Cu(z)}	X _{Ca(s)}	X _{Ca(z)}	α	K _{Cu/Ca}
0.83	0.51	0.17	0.72	0.15	0.02
0.73	0.45	0.27	0.76	0.21	0.05
0.67	0.39	0.33	0.80	0.24	0.06
0.42	0.32	0.58	0.84	0.52	0.28
0.05	0.06	0.95	0.96	1.27	1.61

Tabla 5: Valores de fracciones molares equivalentes, coeficiente de selectividad y factores de separación.

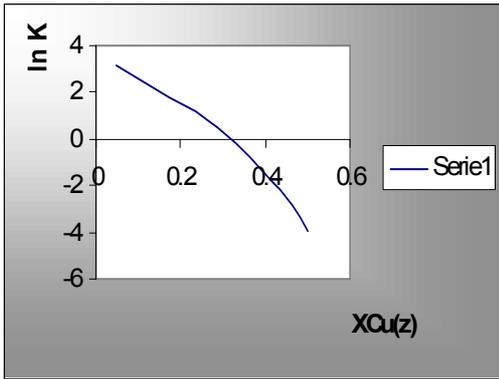


Fig.1 Dependencia X vs $\ln K$ para tamaño de partícula 0,125mm

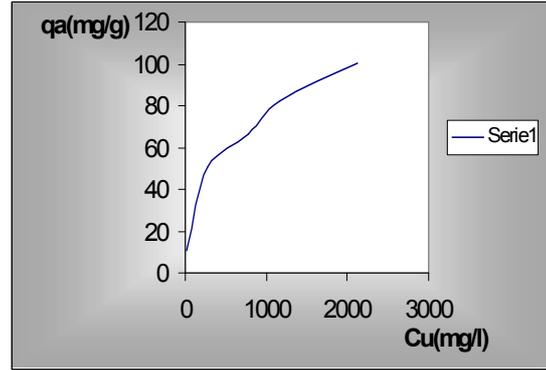


Fig.2 Curva de adsorción para tamaño de partícula de 0,125 mm

$X_{Cu(s)}$	$X_{Cu(z)}$	$X_{Ca(s)}$	$X_{Ca(z)}$	A	$K_{Cu/Ca}$
0.83	0.50	0.17	0.73	0.14	0.02
0.71	0.46	0.29	0.76	0.25	0.06
0.58	0.42	0.42	0.79	0.39	0.16
0.21	0.29	0.79	0.87	0.26	1.59
0.01	0.05	0.99	0.98	4.82	23.26

Tabla 6: Valores de los parámetros termodinámicos de la curva de adsorción

Conc total(mg/L)	mg adsorbidos	q_a (mg/g)	Conc Cu(mg/L)	Conc Cu/ q_a (g/L)	$\ln q_a$	\ln Conc Cu
2860	18.93	189.3	2229	11.67	5.2433	7.7093
1680	16.67	166.7	1124.3	6.74	5.1161	7.0249
1020	14.21	142.1	569.33	4.19	4.4965	6.3907
380	8.19	81.9	107	1.30	4.4054	4.6728
40	1.09	10.9	3.66	0.33	2.3887	1.2974

Tabla 4: Valores de los parámetros termodinámicos de la curva de adsorción

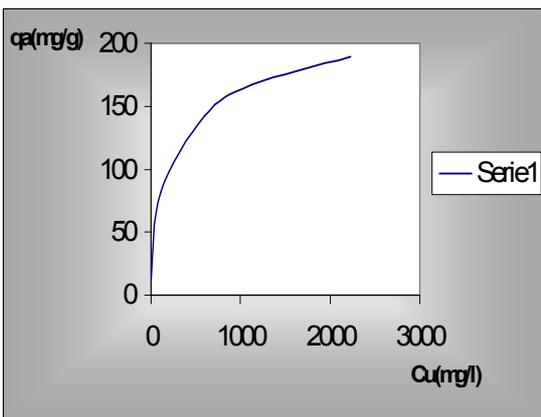


Fig. 3 Curva de adsorción para tamaño de partícula de 0.071 mm

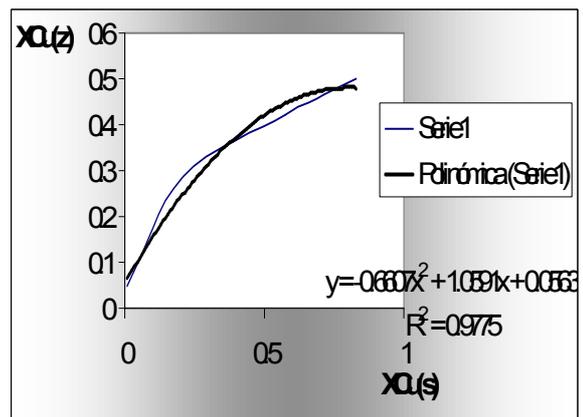


Fig.4 Isoterma de intercambio iónico para tamaño de partícula 0.071 mm

Para el tamaño de partícula de 0.125 mm se aprecia a partir de los valores de α_B^A que hay preferencia por el Cu^{2+} para valores bajos de su concentración.

Lo anteriormente planteado se corrobora al establecer la dependencia entre las fracciones molares del Cu^{2+} en el zeolitoide y la solución, obteniéndose una isoterma que pasa por debajo de la diagonal. (Ver gráficos fig. 1, 2, 3 y 4)

Para establecer la dependencia $\ln K_B^A$ vs $X_{\text{Cu}}^{\text{Cu}}$ se empleó el método Kielland para obtener la variación de energía libre estándar

$$\ln K_{\text{eq}} = \int_0^1 \ln K_B^A d X_{\text{Cu}(Z)}$$

$$\ln K_{\text{eq}} = 0.872859$$

$$\Delta G^0 = -0.34 \text{ J/mol.}$$

Para un tamaño de partícula de 0.071 mm al establecer la dependencia de la concentración del cobre(II) en el zeolitoide y en la solución, se obtienen resultados diferentes al tamaño de grano anterior ya que en este caso el zeolitoide tiene preferencia por ion Cu^{2+} , porque la isoterma pasa por encima de la diagonal.

Empleamos el método Kielland para obtener la variación de energía libre estándar, donde se tiene:

$$\ln K_{\text{eq}} = \int_0^1 \ln K_B^A d X_{\text{Cu}(Z)}$$

$$\ln K_{\text{eq}} = 0.181555$$

$$\Delta G^0 = -0.44 \text{ J/mol.}$$

CARACTERIZACIÓN PARCIAL DEL PRODUCTO OBTENIDO POR VÍA SÓNICA

Análisis térmico: El análisis térmico se realizó en un derivatógrafo Q-1500 D de firma MOM (Hungria) con termopares Pt (Pt/Rh) con crisoles de cerámica, teniendo como referencia un crisol vacío en atmósfera estática con sensibilidad TG=100 mg ATD=500 μ V, con velocidad de calentamiento 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y velocidad del papel de 2.5 mm/min. (Atkins P. W., 1992)

De las curvas correspondientes al TG y al ATD se puede ver una cinética lenta de pérdida de agua de 80 $^{\circ}\text{C}$ a 375 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, lo cual es característico de estos productos. Un pico endotérmico a 220 $^{\circ}\text{C}$ atribuible a la descomposición de carbonato básico de cobre Un pico endotérmico a 820 $^{\circ}\text{C}$ que pudiera corresponder a la descomposición de CaCO_3 . Finalmente un pico a 904 $^{\circ}\text{C}$ exotérmico, atribuible a cambio de estructura u ordenamiento. (Breck D. W., 1974)

Análisis infrarrojo cualitativo: Este análisis se realiza en un espectrómetro IR modelo PV 9512 de la firma Phillips preparándose las pastillas en KBr (0.2%). En el espectro se verifica la presencia de picos característicos de silicatos en la zona de 514-1480 cm^{-1} , los cuales se refieren a los distintos tipos de oscilaciones internas dentro de la red (1057.22 cm^{-1} y 662.78 cm^{-1}). Las bandas de 1636.00 cm^{-1} y 3448.00 cm^{-1} son atribuibles al agua estructural.

Espectro IR 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 0.25 $^{\circ}/\text{min}$, y la del papel registrador de 200 mm/h. Se obtuvo un registro que evidencia baja cristalinidad.

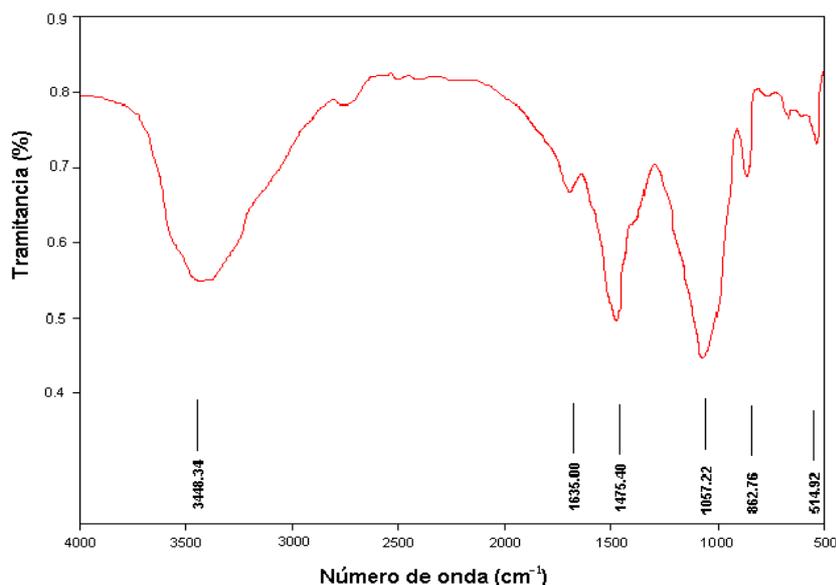


Fig. 5. Análisis infrarrojo cualitativo –Transmitancia vs. longitud de onda

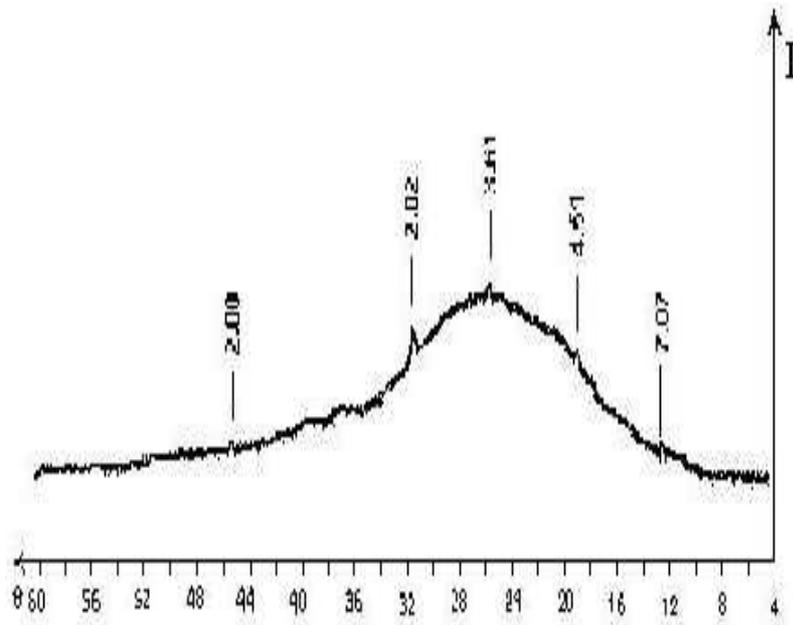


Fig. 6. Espectro de difracción de rayos X

Análisis químico:

CaO	32.04 %
CuO	2.21%
SiO ₂	53.32%
H ₂ O	11.34 %
MgO	0.09 %
Na ₂ O	0.12 %
Fe ₂ O ₃	0.09 %

Tabla 7. Resultados del análisis químico.

El producto obtenido presenta las siguientes características para el tamaño de partícula de 0.071 mm

Densidad aparente por aprisionamiento: 0.64g/cm³.

Densidad aparente: 0.34 g/cm³

Densidad verdadera: 1.86g/ml

Compresibilidad: 47 %

Porosidad: 82%

Factor forma: 0.23

Superficie específica: 520 m²/g

CONCLUSIONES.

1. El diseño del experimento muestra una gran dependencia de la sorción e intercambio con el tamaño de partícula, pH, concentración inicial, pulso y tiempo, no así en el rango de temperatura.
2. Los tamaños de partículas sometidos a análisis de sorción e intercambio se ven favorecidos para bajas concentraciones de cobre (II) en los estudios realizados para las curvas de sorción.

REFERENCIAS

- Casadonte, Jr. D.J., Sweet, J.D., Vedamuthu, M.S. (1994) Ultrasonics.32(6), 447
 Colectivo de autores.(1992) Fundamentos de la física y la técnica de ultrasonidos. Editorial Mir, Moscú.
 Breck D. W.(1974) Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, pag. 530

Atkins P. W. (1992) The elements of Physical Chemistry. Oxford University press, pag 192
Pitzer K.S. (1991) Activity Coeficiente in Electrolyte Solution 2nd Edition, pag. 435

ABSTRACT

The determinations ruling the processes of Cu^{+2} ions sorption in steady state with and without ultrasonic impulses in a silica base product with water of zeolitic-behaviour structure obtained by gelification, are introduced. Two fractions of different particle size are selected to determine its apparent density, confined apparent density, true density, compressibility, porosity, shape factor, specific surface. The sorption process is carried out in given acidity, temperature, pulse, Cu^{+2} concentration, particle diameter and time.

From an alternative viewpoint, the product is obtained with Cu^{+2} ions in specific conditions of acidity, shake speed, particle diameter, temperature, Cu^{+2} concentration and contact time.

Key words: adsorption – sorption – zeolits - mechanical effects and noising (waves).