

INFLUENCIA DEL (pH) EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE Pb^{2+} EN MATERIALES DEL TIPO ZEOLITAS

INFLUENCE OF (pH) ON THE ADSORPTION PROCESS OF Pb^{2+} IN ZEOLITE TYPE MATERIALS

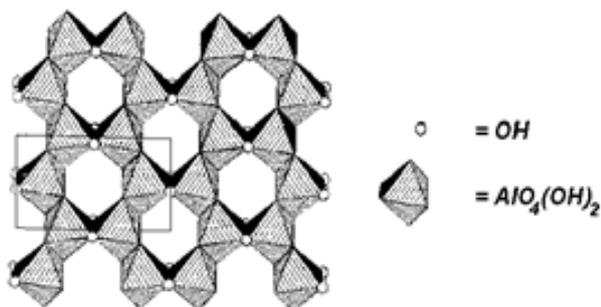
Valerio Choque Flores*

| RESUMEN | ABSTRACT | RESUMO |
|--|--|--|
| <p>En este trabajo experimental se estudió el proceso de adsorción de Pb en materiales del tipo zeolita sintética y natural y la influencia del pH durante el proceso. Las zeolitas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX).</p> <p>La adsorción de Pb^{2+} en las zeolitas, se analizó con un equipo Perkin Elmer Analysis 2000 determinando la capacidad de adsorción en la zeolita sintética es ($0,0363g Pb^{2+} \cdot g zeolita^{-1}$) y en la natural ($0,051g Pb^{2+} \cdot g zeolita^{-1}$).</p> <p>Con el software Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA), se construyó el diagrama de formación de especies de Pb^{2+} en función del pH.</p> <p>PALABRAS CLAVE: Difracción de rayos X (DRX), capacidad de adsorción, operador de Sørensen ácido-base (pH).</p> | <p>In this experimental work, the Pb adsorption process in synthetic and natural zeolite-type materials and the influence of pH during the process were studied. The zeolites were characterized by X-ray diffraction (XRD).</p> <p>The adsorption of Pb^{2+} in the zeolites was analyzed with a Perkin Elmer Analysis 2000 equipment, determining the adsorption capacity in the synthetic zeolite of ($0.0363g Pb^{2+} \cdot g zeolite^{-1}$) and in the natural one ($0.051g Pb^{2+} \cdot g zeolite^{-1}$).</p> <p>With the Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA) software, the diagram for the formation of Pb^{2+} species as a function of pH was constructed.</p> <p>KEYWORDS: X-ray diffraction XRD, adsorption capacity, acid-base Sørensen operator (pH).</p> | <p>Neste trabalho experimental, estudou-se o processo de adsorção de Pb em materiais sintéticos e naturais do tipo zeólita e a influência do pH durante o processo. As zeólitas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX).</p> <p>A adsorção de Pb^{2+} nas zeólitas foi analisada com equipamento Perkin Elmer Analysis 2000, determinando-se a capacidade de adsorção na zeólita sintética de ($0,0363g Pb^{2+} \cdot g zeólita^{-1}$) e na natural ($0,051g Pb^{2+} \cdot g zeólita^{-1}$).</p> <p>Com o software Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA), foi construído o diagrama para a formação de espécies de Pb^{2+} em função do pH.</p> <p>PALAVRAS-CHAVE: Difrração de raios-X (DRX), capacidade de adsorção, operador de Sørensen ácido-base (pH).</p> |
| <p>History of the article. Received 20/10/2022. Style review 22/10/2022. Accepted 24/10/2022.</p> | | |

INTRODUCCION

Las zeolitas naturales o sintéticas, se caracterizan por ser materiales téreos porosos, según IUPAC, corresponden a materiales micro porosos (tamaño de poro comprendido entre de 3 a 15 \AA^1 [1].

Un tipo de arcilla micro porosa (silicoaluminato) natural es la montmorillonita, la cual tiene una estructura laminar como se muestra en la figura 1.



Fuente: [1], [4]

Figura 1: Estructura de la montmorillonita

Con el propósito de obtener precursores de bajo costo y procesos con alto rendimiento, debido a que muchas síntesis industriales de zeolitas se desarrollan a partir de reactivos grado p.a.², se está buscando obtener zeolitas a partir de materiales preformados, es decir naturales. Bajo esta perspectiva, la arcilla montmorillonita [2], [3], puede usarse como materia prima para la obtención de zeolitas³ especiales que adsorben en su superficie porosa por

ejemplo: metales pesados presentes en los efluentes mineros (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) [4], [5]. Caracterizando además a este proceso de adsorción sobre zeolitas, el pH del medio y la presencia de las especies presentes durante el proceso de adsorción.

En consecuencia, en este trabajo experimental, se considera inicialmente caracterizar un tipo de zeolita sintética y otra natural, y someter ambas a los efectos del pH de soluciones que contienen plomo iónico Pb^{2+} . Siguiendo en el transcurso del proceso de adsorción (solución/zeolitas), la serie de combinaciones químicas del plomo que se producen.

DESARROLLO

a) Parte experimental

La síntesis de zeolita, aplicó el método propuesto por J. Ch. Buhl, modificado para materiales arcillosos tipo montmorillonita [6, [7]. Utilizándose una arcilla tipo montmorillonita originaria de las cercanías de río Mulatos, Departamento de Potosí - Bolivia.

Incorporando: 50 g de montmorillonita, 25 g de NaOH grado p.a. (PANREK), 37,5 g de $NaHCO_3$ p.a. (SIGMA) y 450 mL de H_2O agua destilada, en una bomba autoclave y manteniendo por 84 horas a $160^\circ C$, el producto resultante fue lavado y secado a $80^\circ C$ en estufa, posteriormente pesado para su análisis y estudio. La zeolita natural correspondió a una muestra procedente del Departamento de Chuquisaca - Bolivia.

b) Caracterización de materiales

- Para la caracterización estructural del precursor natural y del material sintetizado, se utilizó el difractor PHILIPS-binary (scan) (.RD) a $0,017^\circ/s$, a $25^\circ C$, $\alpha 1$ (radio = 240 mm) a 35 kV, 15mA que posee un monocromador primario focalizante de Ge y una fuente estacionaria de rayos-X de Cu ($CuK\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

¹ ($10E-8 m$).

² Reactivos para análisis (p.a.) con un mínimo de impurezas que no interfieren en el análisis y reacción del compuesto principal y que identifica al producto químico.

³ Materiales estructurales micro porosos de aluminosilicatos. Actualmente el registro en Database of Zeolite Structures, y Webmineral Zeolites Dana classification, indica que existen 40 diferentes estructuras naturales y 166 estructuras sintéticas también diferentes.

- Los difractogramas se registraron a temperatura ambiente con barridos $\theta/2\theta$ de 4 a 100 ° (2θ) con ángulo de paso de 0,017 ° (2θ) y tiempos de medida de 50 s por paso. Las fases cristalinas fueron determinadas y comparadas con los correspondientes patrones descritos en las fichas de la base de datos del programa X'Pert HighScore para su interpretación.
- Para el proceso de adsorción de Pb^{2+} , se utilizó un equipo de espectrofotometría de absorción atómica (AA) Perkin Elmer Analysis 2000 con bomba difusora que inyecta aire y fuente de alimentación (acetileno a 2 bar de presión), lámpara de cátodo hueco especial para Pb, (longitud de onda $\lambda = 450nm$).
- La influencia del pH, se estudió a través del software Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA), que relaciona el pH respecto a la presencia de especies presentes.
- Finalmente la simulación del proceso de adsorción de Pb^{2+} se realiza con el programa: DS. Biovia Materials Studio 2017.Win-SSQ.

c) Resultados y discusión

La caracterización del precursor de partida mediante DRX, identificó la presencia de la fase montmorillonita acompañada de pequeñas cantidades de cuarzo como se muestra en la figura 2.

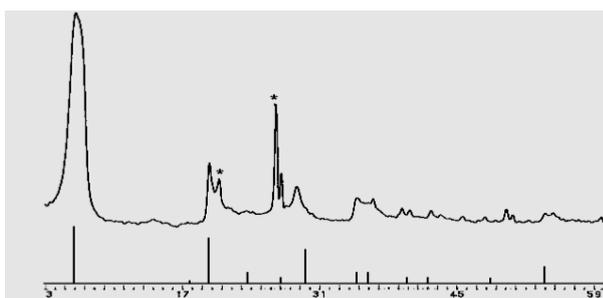


Figura 2: Comparación del espectro de DRX del precursor con el correspondiente a una montmorillonita estándar (ASTM 13-135). Las señales de * corresponden al cuarzo

El análisis del pico principal de la montmorillonita indica que el precursor de partida contiene un 92% de pureza donde de acuerdo con la ficha (ASTM 13-135) se asigna a la montmorillonita cálcica la siguiente fórmula molecular:



El espectro de DRX de la zeolita sintetizada se muestra en la figura 3.

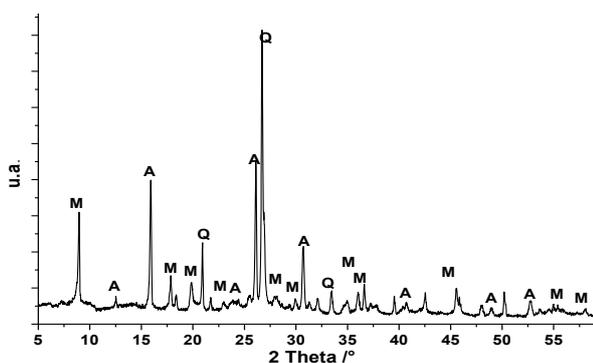


Figura 3: Difractograma zeolita sintetizada
M=fase moskovita, A= fase analcima, Q= fase cuarzo

Se observa en la figura 3, la presencia de las fases moskovita, analcima y cuarzo, donde el espectro de DRX indica la presencia de la zeolita analcima (FICHA ASTM 96-900-8208).

En la figura 4, se muestra el análisis de refinación del espectro mediante el programa Xpert.

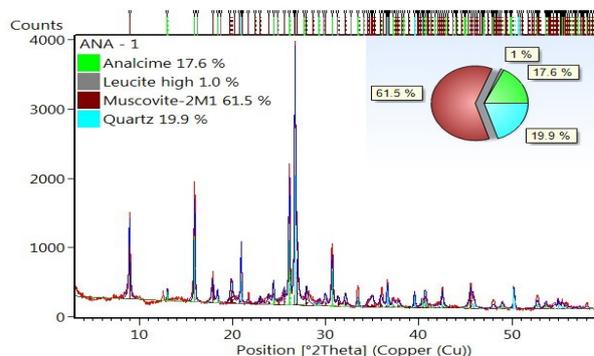


Figura 4: Análisis de refinamiento del espectro de DRX de la muestra de zeolita sintetizada

El análisis nos indica que la zeolita analcima está presente en un 17,6% donde el resto se asigna a silicoaluminatos del tipo moskovita, leucita y cuarzo.

El difractograma de rayos X de la zeolita natural se presenta en la figura 5.

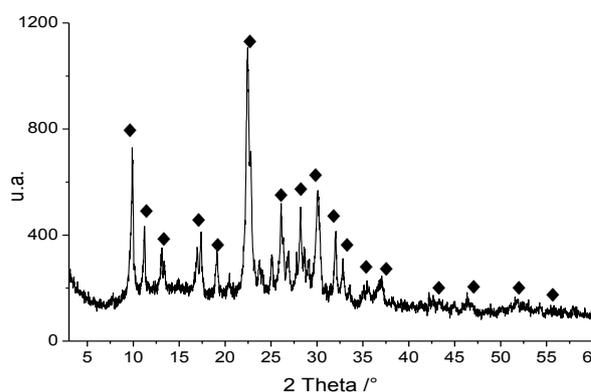


Figura 5: Espectro de DRX de la muestra de zeolita natural
◆ picos característicos de la fase clinoptilolita

En la figura 5 se asigna los picos característicos de la zeolita clinoptilolita (ASTM 25-1349) a la siguiente fórmula química:



d) Proceso de adsorción

El estudio del proceso de adsorción de Pb^{2+} se realizó según las siguientes condiciones: 1,00g de muestra de zeolita en un recipiente más 250 ml de solución de Pb^{2+} a distintas concentraciones. El proceso de intercambio se efectuó mediante agitación (100RPM) a temperatura ambiente y por 50 minutos, para luego separar la solución del sólido mediante filtración y realizar el análisis⁴ respectivo mediante espectroscopia de absorción atómica (AA).

⁴ análisis efectuado en el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de la carrera de Ciencias químicas, FCPN-UMSA.

Los resultados del análisis de las soluciones se muestran en la tabla 1.

Tabla 1
Resultados de la adsorción de Pb^{2+} sobre la zeolita sintética (ZS) y la zeolita natural (ZN)

| | pH inicial | [Pb^{2+}]/ppm inicial | [Pb^{2+}]/ppm final | pH final | g Pb^{2+} /g Z ⁻¹ |
|----|------------|---------------------------|-------------------------|----------|--------------------------------|
| ZS | 2,1 | 300 | 155,08 | 2,3 | 0,0363 |
| | 3,3 | 100 | 56,00 | 3,4 | 0,0110 |
| | 3,7 | 40 | 0,21 | 3,8 | 0,0200 |
| | 4,5 | 20 | 0,001 | 4,2 | 0,0050 |
| ZN | 1,9 | 300 | 110,00 | 2,2 | 0,0510 |
| | 3,2 | 100 | 30,00 | 3,5 | 0,0173 |
| | 3,5 | 40 | 0,50 | 4,1 | 0,0201 |
| | 4,3 | 20 | 0,002 | 4,7 | 0,0080 |

Fuente: Elaboración propia

- De acuerdo con la tabla 1, ambas zeolitas absorben el Pb^{2+} . Donde hay una variación leve es en el pH el cual influye en la formación de especies de plomo. A medida que se diluye la muestra, el pH va aumentando levemente hasta un pH de ácido débil, este comportamiento se atribuye a la influencia del agua (pH de la solución diluida).
- La zeolita natural posee mayor capacidad de intercambio iónico respecto a la zeolita sintética, esto se relaciona con la mayoritaria presencia de clinoptilolita caracterizada mediante DRX.

e) Resultados programa MEDUSA

Se estudio la concentración de Pb^{2+} al inicio y al final sobre la zeolita sintética usando el programa MEDUSA, que permite simular la formación de especies de Pb^{2+} en función del pH. Los resultados se muestran en la figura 6.

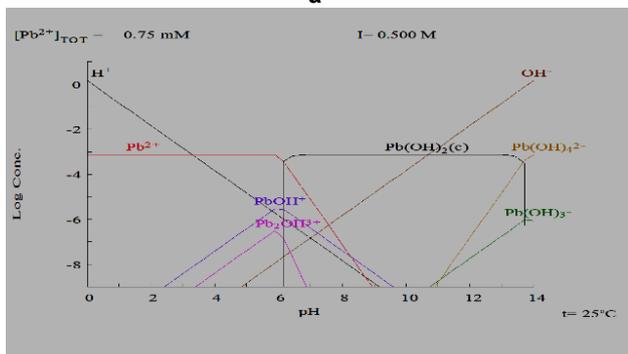
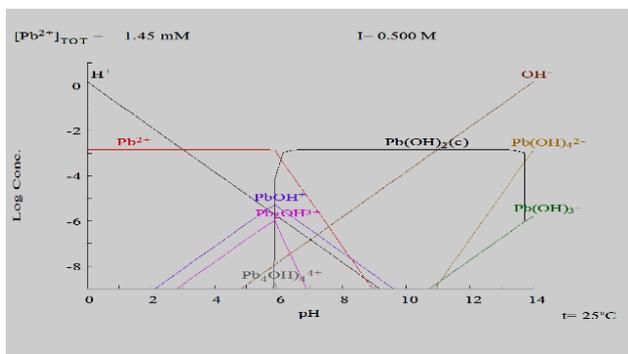


Figura 6: Diagrama de fases en función del pH de la zeolita sintética a) [Pb^{2+}]₀ = 300ppm y b) [Pb^{2+}] = 155ppm

En la figura 6, se observa que a medida que aumenta el pH (entre 5-6), ocurre la formación de especies del tipo $PbOH^{1+}$ y $Pb_2(OH)^{3+}$.

Entre 1 y 2 de pH se mantiene constante, la especie que predomina es Pb^{2+} , lo cual concuerda con los resultados experimentales de acuerdo con la tabla 1.

Para el caso [Pb^{2+}] = 40 ppm, el resultado del diagrama de fases en función del pH se muestra en la figura 7.

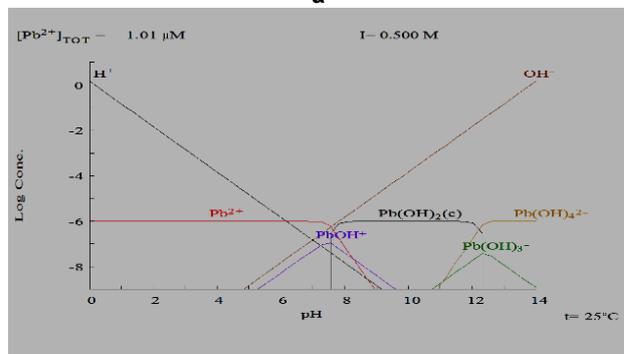
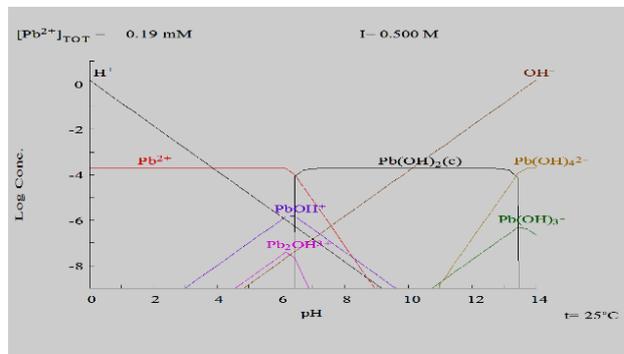
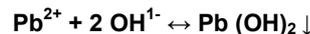


Figura 7: Diagrama de fases en función del pH de la zeolita sintética a) [Pb^{2+}]₀ = 40ppm y b) [Pb^{2+}] = 0,21ppm

En este caso, a una concentración [Pb^{2+}]₀ = 40ppm y pH entre 6 y 8 se mantiene la presencia de las especies del tipo $PbOH^{1+}$ y $Pb_2(OH)^{3+}$. Sin embargo, a una concentración [Pb^{2+}] = 0,21 ppm, solo aparece la presencia de la especie $PbOH^{1+}$ minoritaria, indicado una absorción casi completa de Pb por parte de la zeolita sintética.

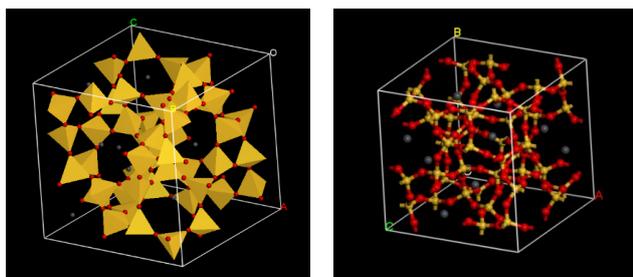
Para la zeolita natural, a una concentración [Pb^{2+}]₀ = 110 ppm hay predominio de las especies del tipo tipo $PbOH^{1+}$ y $Pb_2(OH)^{3+}$ (pH entre 6 y 8) y a concentración [Pb^{2+}] = 0,5 ppm, la especie $PbOH^{1+}$ minoritaria está presente.

A medida que aumenta el pH entre 8 y 12, precipita la especie $Pb(OH)_2$, Esto se relaciona con la constante Kps de acuerdo con la siguiente reacción:



Cuando se aumenta el pH, ocurre la formación de complejos del tipo $Pb(OH)_4^{2-}$.

De acuerdo con los resultados de adsorción de Pb^{2+} y mediante el programa BIOS MATERIAL STUDIO, se logró simular el proceso de adsorción del Pb^{2+} , la cual se muestra en la figura 8.



Zeolita sintética

Zeolita natural

Figura 8: Esquema simulado del proceso de adsorción de Pb^{2+}

Como puede observarse, el ion plomo es adsorbido en distinta proporción, y se encuentra en los espacios vacíos al interior de la celda unitaria (huecos) que conforman la estructura de las zeolitas sintética y naturales, simulación que tiene relación con los resultados indicados en la tabla 1.

CONCLUSIONES

Se logró caracterizar el material zeolítico sintetizado lo cual nos indica la presencia de la fase del tipo analcima. De igual forma, se caracterizó por DRX, la zeolita natural estableciendo su contenido mayoritario en clinoptilolita.

La zeolita natural posee mayor capacidad de intercambio iónico en relación con la zeolita sintetizada.

El pH, tiene un rol muy importante para la presencia de las especies en solución. En este caso a pH entre 6 y 8 se mantiene la presencia de las especies del tipo $PbOH^{1+}$ y $Pb_2(OH)^{3+}$. Sin embargo, a una concentración $[Pb^{2+}]$ de 0,21 ppm, solo aparece la presencia de las especies de $PbOH^{1+}$.

AGRADECIMIENTO:

El autor agradece el apoyo del personal del Instituto de Investigaciones Químicas Universidad Mayor de San Andrés, La Paz – Bolivia.

BIBLIOGRAFÍA

Athanasiasidis, K. Y B., Helmreich, 2005, Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite, *Water Research* 39 (8) 1527–1532,

Babel, S. Y T.A., Kurmiawan, 2003, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials* 97 (1-3) 219–243,

Cabrera, C., C. Gabaldon., P. Marzal, 2005, Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolita, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80 (4) 477–481,

García, M.J., 2002, Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones, Informe interno, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante-España.

Referencias bibliográficas :

[1] Arraigada, R., García, R., Cid,R., 2001, Retención de cromo y mercurio con zeolitas naturales y sintéticas, Informe Interno Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Concepción-Chile,

[2] Chojnacki, A., K., Chojnacka., J., Hoffmann., Górecki, H., 2004, The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory testes to industrial scale. *Mineral Engineering* 17 (7-8) 933-937,

[3] N. Yamagata, I., Toyoshima, H., Hattori, Tanabe,K., 1980,Shokubai, 22–28,

[4] Dabrowsky, A., P. Hubicki., P. Podkoacielný., Robens,E., 2004, Selective removal of the heavy metal from waters and industrial wastewaters y ion-exchange method, *Chemosphere* 56 (2) 91-106,

[5] Erdem, E., N. Karapinar., Donat,R., 2004, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2) 309-314,

[6] Breck, D.W., 1974, Zeolite Molecular Sieves, John W. & Sons, New York-USA,

[7] Choque, F. V., 2003, Síntesis y caracterización de las zeolitas analcima y cancrinita a partir de un precursor natural (arcilla montmorillonita), Tesis de grado, Carrera de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Puras y Naturales-UMSA, La Paz-Bolivia.

(*) El autor es Licenciado en Ciencias Químicas, Centro de Investigación e Innovación y Desarrollo Tecnológico en Química Industrial (C.I.I.D.T.Q.I.), Facultad de Tecnología – UMSA.