

ADSORCIÓN DE PB (II) EN SOLUCIONES ACUOSAS SOBRE HIDROXIAPATITA DE CALCIO SINTÉTICA. ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE SORCIÓN

Mónica Barberá de Estrella, Sonia Torres de Flores, José R. Molina, Norberto A. Bonini¹, Elio Gonzo¹ y Natalia Pérez

Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Salta, Avda. Bolivia 5150-CP A4408FVY-Salta-Argentina.
e-mail: barberam@unsa.edu.ar

Recibido: 03-06-2014; Aceptado: 30-06-2014

RESUMEN.- La hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, sistema cristalino hexagonal, tanto natural como sintética, ha sido aplicada para la remoción de iones contaminantes presentes en agua y suelos. Se destaca especialmente su afinidad por el ion Pb (II), el cual es retenido por la hidroxiapatita formando nuevas fases cristalinas. En este trabajo se sintetizó la hidroxiapatita de calcio por el método de precipitación química y se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica (SEM) y análisis superficiales (BET). El material tiene escasas características cristalinas, es poroso y tiene un área específica adecuada para ser utilizado como adsorbente. Las experiencias de adsorción de plomo sobre hidroxiapatita mostraron que el sólido preparado tiene una alta capacidad de adsorción (Q) de Pb (II), cuando está en contacto con medios acuosos contaminados: dosificación del sólido, pH, temperatura. Se encontró que las condiciones experimentales óptimas para una buena retención de plomo son: pH= 6.30, $T \leq 30^\circ\text{C}$ y una dosificación de 1g/L. Asimismo se determinó el modelo cinético de sorción y los parámetros termodinámicos. Se verificó experimentalmente que el sistema se ajusta a un modelo cinético de adsorción de pseudo segundo orden y las isothermas responden al modelo de Langmuir. Los parámetros termodinámicos como el cambio de entalpía (ΔH) y el cambio de entropía (ΔS) fueron determinados. Indican que el proceso de adsorción de plomo por Hidroxiapatita es exotérmico en el rango de temperaturas de 30-40°C y presenta un $\Delta S < 0$.

Palabras Claves: hidroxiapatita, plomo, cinética de adsorción, isothermas de adsorción

ADSORPTION OF PB (II) IN AQUEOUS SOLUTIONS OVER SYNTHETIC CALCIUM HYDROXYAPATITE. KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDY OF SORPTION PROCESS

ABSTRACT.- The hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, hexagonal crystal, both natural and synthetic, has been applied to the removal pollutant ions from different sources: water and soils. It has especially affinity for Pb (II), this ion is uptaken from water by hydroxyapatite forming new crystalline phases. In this work the calcium hydroxyapatite was prepared by wet method and characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and surface analysis (BET). The solid is porous, has low crystalline characteristics and suitable specific area to be used as an adsorbent. Lead sorption experiences showed that synthesized hydroxyapatite has high lead adsorption capacity (Q), when is contacted with contaminated aqueous source. It is founded that better experimental conditions are: pH= 6.30, $T \leq 30^\circ\text{C}$ and solid dosage: 1g/L. In addition, adsorption kinetics and adsorption isotherm studies were made. As a results kinetics studies, it was observed that the adsorption data conforms to the pseudo second order and to the Langmuir isotherm model respectively. The thermodynamic parameter such as change enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) was also determined. They suggested that the adsorption of lead onto Hydroxyapatite was exothermic process in the studied temperature range 30-40°C and has $\Delta S < 0$.

Keywords: hydroxyapatite, lead, adsorption kinetics, adsorption isotherms

1. INTRODUCCIÓN

El Pb (II) es un contaminante extensamente distribuido en el suelo y en medios acuosos, derivado de su uso y manipulación industrial en fundiciones, fabricación de batería, formulación en pinturas, utilización de tuberías de plomo etc. Son conocidos sus efectos nocivos sobre la salud

humana y animal constituyendo un serio problema de salud pública.

La incorporación de Pb se realiza por inhalación, absorción cutánea o por ingesta principalmente de agua contaminada con él, de allí sus efectos en el sistema nervioso central y su acumulación en huesos, reemplazando al calcio. En términos porcentuales la retención es mayor en niños que en adultos.

Se detecta la exposición a este metal en sangre u orina (Ciudad Cabañas, 2003). Por lo tanto la posibilidad de proponer, ajustar y aplicar distintas estrategias válidas para minimizar su presencia en medios acuosos es muy importante. En distintas investigaciones orientadas con este propósito se ha encontrado que los métodos de adsorción son considerados los más efectivos y de bajo costo para lograr remediar medios contaminados.

Asimismo, la utilización de sólidos como la hidroxiapatita tanto natural como sintética, caracterizada por sus propiedades adsorbentes de iones contaminantes es una estrategia válida para remover este ion de distintos medios.

El objetivo de este trabajo es caracterizar la adsorción en batch de Pb (II) sobre hidroxiapatita de calcio sintética mediante la obtención y análisis de las isothermas, estudiando la cinética de adsorción y estableciendo las condiciones experimentales adecuadas para lograr la mayor eficiencia de remoción de este ion de medios acuosos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de Hidroxiapatita

La hidroxiapatita utilizada para este trabajo fue preparada por neutralización gradual de solución de hidróxido de calcio con ácido orto-fosfórico mezclados en relación estequiométrica, la reacción química es la siguiente (Tampieri *et al*, 2000):



Durante la síntesis se mantiene el pH a 9.00, con agitación y calentamiento suave (40°C). El producto se separa por filtración en papel y el precipitado se lava con agua.

Todas las sustancias utilizadas fueron de calidades analíticas y disueltas en agua destilada y previamente hervida. Los sólidos obtenidos fueron tratados a distintas temperaturas: 100-800°C, en forma gradual (incrementos de 100°C/hora).

2.2. Caracterización de hidroxiapatita

Todos los materiales sólidos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD) utilizando el difractómetro de rayos X Miniflex, espectroscopía Infrarroja con el espectrómetro G-X Perkin Elmer y preparando la muestra conformando una pastilla con KBr, barriendo el espectro de 4000 cm^{-1} hasta 500 cm^{-1} . La morfología de los sólidos fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM) con el microscopio JEOL modelo JSM 6480 LV. El área específica y la porosidad fue determinada con el Sortómetro Micromeritics ASAP 2020 V3.03 E y el PCC (pH del punto de cero carga superficial) fue obtenido por el método de la variación del pH.

2.3. Experiencias en Batch

Se llevaron a cabo contactando soluciones de Pb (II) preparadas disolviendo $\text{Pb (NO}_3)_2$ de calidad analítica en concentraciones del orden de los 1000 ppm. Un volumen de 50 mL de las mismas fue puesta en contacto con 100 mg de hidroxiapatita mediante agitación a 1000 rpm, se utilizaron soluciones de KOH y HNO_3 0.1N para ajustar el pH. Los sólidos fueron separados por filtración y caracterizados por XRD. Se midió la concentración de los iones Pb^{2+} y Ca^{2+} en

el líquido de filtrado mediante espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS).

Los sólidos dopados con Pb (II) fueron analizados por DRX para identificar nuevas fases cristalinas. Todos los estudios posteriores de sorción del sistema hidroxiapatita-plomo se llevaron a cabo con el sólido secado a 100°C (HAP_{100}).

Antes de realizar estudios cinéticos y termodinámicos del sistema de sorción se realizaron experiencias tendientes a determinar la influencia del pH, con el objeto de obtener el pH óptimo de trabajo. En las mismas se trabajó en un rango de rango de pH: 2.00-9.00. La dosificación del sólido fue 2g/L.

Los estudios de la cinética de sorción en Batch se llevaron a cabo ajustando el sistema a pH=6.30, trabajando soluciones de Pb (II) de 500 y 1000 ppm. Se midió la concentración de Pb(II) en el filtrado a intervalos de 5 minutos. Los resultados demostraron que en el período de agitación de una hora se completó la adsorción de 1000 ppm de Pb.

Se estudió la influencia de la temperatura en el sistema de adsorción y la dosificación del sólido (1g/L y 2g/L). Se trabajó agregando a la HAP_{100} soluciones de Pb (II) en el rango de 200-4000 ppm y equilibrando el sistema por agitación durante una hora, se ajustó el pH a 6.3. El rango de temperaturas experimentadas fue: 30°C-50°C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Caracterización de la hidroxiapatita

3.1.1. Difractometría de rayos X: Identificación de fases cristalinas y estudio de la influencia de los tratamientos térmicos.

Esta técnica instrumental se emplea para estudiar grado de pureza de un sólido (presencia o ausencia de distintas fases) y características cristalinas. En la Fig. 1 se observan los picos característicos de la hidroxiapatita a 31.8° (pico de mayor intensidad), 32.1°, 26° y 32.9° ((ICDD) Powder Diffraction File N° 9-432; Pang y Bao, 2003; Santos *et al*, 2004; Souza *et al*, 2000; Raynaud *et al*, 2002; Ślósarczyk *et al*, 2005). Se observa una buena correlación de los materiales estudiados respecto al patrón de difracción de la Hidroxiapatita. En la Fig. 1 también se observan los difractogramas de materiales tratados a las siguientes temperaturas: 100°C-200°C-400°C-600°C-800°C.

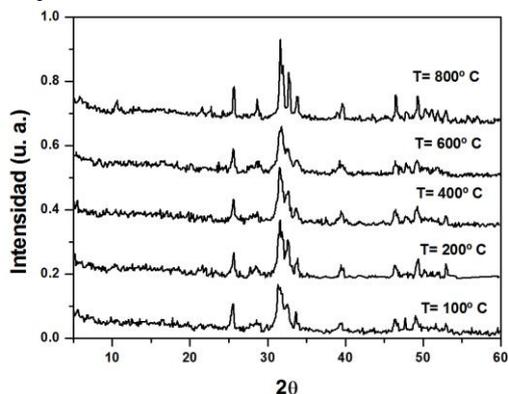


Fig.1. Difractogramas hidroxiapatita tratadas térmicamente

Se nota que los incrementos de temperatura aumentan la agudeza y definición de los picos característicos de la fase hidroxiapatita favoreciendo el desarrollo cristalino del material, considerando calentamientos graduales efectuados en horno mufla a una velocidad de 100°C/hora.

3.1.2. *Espectroscopia Infrarroja (FTIR): Identificación de grupos funcionales (presencia de ion carbonato), grado de hidratación de los materiales y características cristalinas.*

Se obtienen los espectros de las Fig. 2. En los mismos se muestran las bandas características de: vibración de

estiramiento y de libración del grupo OH⁻ a 3570 cm⁻¹ y 635 cm⁻¹ respectivamente que pertenecen a la hidroxiapatita. La ancha banda característica del agua de 3700-2500 cm⁻¹ y otra más pequeña a 1630 cm⁻¹ correspondientes a los estiramientos O-H y deformación respectivamente. Los picos pertenecientes al grupo PO₄³⁻ son: ν_3 (estiramiento asimétrico 1090-1040 cm⁻¹), ν_1 (estiramiento simétrico 963 cm⁻¹), ν_4 (vibración de deformación 573-602 cm⁻¹) (Pang y Bao, 2003; Santos *et al.*, 2004; Souza *et al.*, 2000; Raynaud *et al.*, 2002).

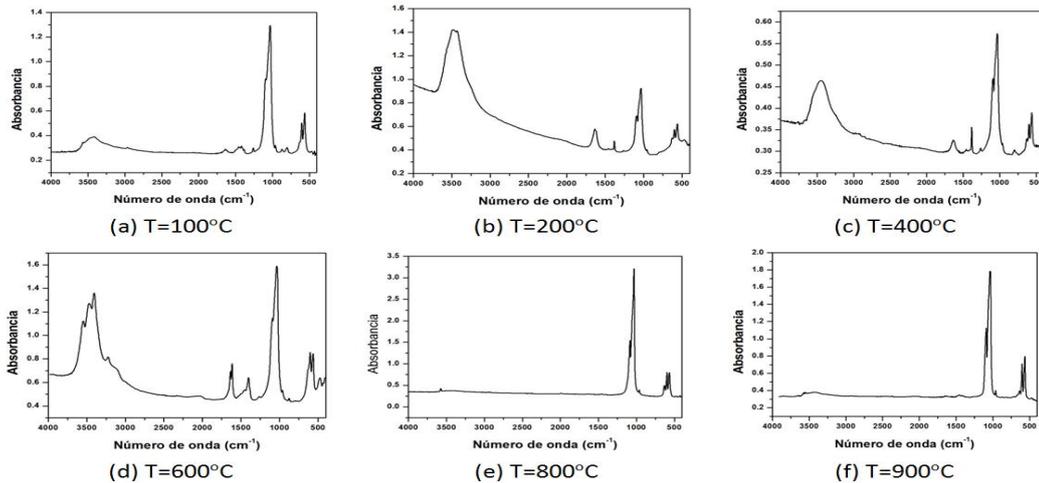


Fig. 2. Espectros FTIR de hidroxiapatita tratada a diferentes temperaturas

Son notorias las bandas del agua en los espectros de las figuras 2 (a, b, c, d), su presencia debe tanto al agua adsorbida como de cristalización (estructura fina de picos Fig. 5). Con los tratamientos térmicos disminuyen en intensidad, para finalmente desaparecer a partir de 800°C, Fig. 2(e, f) favoreciendo la deshidratación.

Se destaca el pequeño pico a 3570 cm⁻¹ del estiramiento O-H, Fig. 2 (d-f), en los sólidos tratados a 600°C, antes está solapado con la ancha banda del agua. Asimismo la otra señal de este grupo, banda de libración a 630 cm⁻¹ también se ve afectada con las modificaciones sufridas por el material con los tratamientos térmicos, transformándose en un hombro, Fig. 2 (a-d) hasta un pico definido Fig. 2 (e-f).

Las bandas de estiramiento y deformación respectivamente del grupo PO₄³⁻ ν_3 y ν_4 (modos degenerados de vibración) están desdobladas como consecuencia de la influencia de la red cristalina y las mismas alcanzan mayor agudeza y definición con el incremento del carácter cristalino Fig. 2 (e-f).

Los picos correspondientes al grupo CO₃²⁻ se observan en los espectros de los materiales tratados a temperatura inferiores a los 600°C Fig. 2 (a-c). Su presencia en la estructura apatítica, se debe a sustitución aniónicas del grupo fosfato (tipo B) o del grupo OH (tipo A, 1457 cm⁻¹ (más intensa), 1550 cm⁻¹ y 875 cm⁻¹). Cuando ambas sustituciones de presentan juntas, tipo AB se registra una banda característica a 1515 cm⁻¹. La fuente de carbonato es la carbonatación atmosférica (Ślósarczyk, 2005).

En este caso la ubicación de los picos indica que se trata de sustitución tipo B.

La misma es la siguiente: 1457-1420 cm⁻¹ (ν_3) (vibraciones de estiramiento) y a 875 cm⁻¹ (ν_2).

Se observa también una relación directa entre la presencia de este grupo y el carácter amorfo de la hidroxiapatita. Otro pequeño pico correspondiente a esta especie química ubicada a 1261 cm⁻¹ y asignada a una coordinación bicada del carbonato.

3.1.3. *Morfología (SEM) y Composición superficial elemental (EDS): Análisis de la morfología de las hidroxiapatitas tratadas a 100°C mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).*

Las imágenes de la Fig. 3 muestran el grado de heterogeneidad y porosidad del material. Dichas características incrementan el carácter amorfo como la superficie del sólido y favorecen los procesos de adsorción.

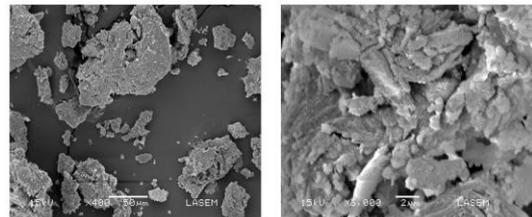


Fig. 3. Imágenes SEM HAp100 magnificación creciente

Los resultados del análisis EDS (detector de energía dispersiva), figura 4, confirman los componentes más importantes de la hidroxiapatita en la superficie; calcio y fósforo.

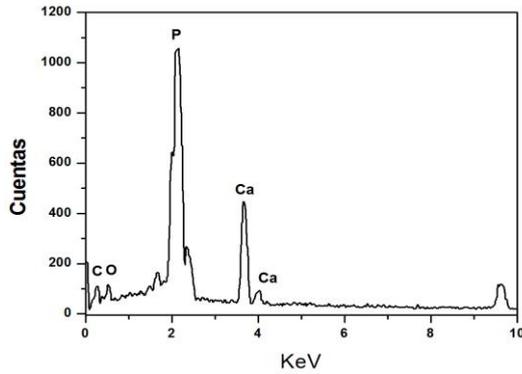


Fig. 4. Análisis EDS HAp100 sólidos Fig. 3.

3.1.4. Propiedades texturales

Se obtiene la isoterma de adsorción-desorción de la Hidroxiapatita utilizando como adsorbato de N₂ y trabajando a 77 °K (Fig. 5). A partir de los datos de la isoterma de adsorción se determinaron los valores de diferentes parámetros texturales como el área superficial o específica, la porosidad del material y los tamaños de mesoporo y microporo. Mediante el método BET se calculó el área específica y se obtuvo un valor de 66 m²/g.

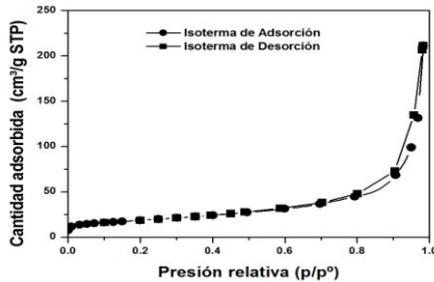


Fig. 5. Isotermas de adsorción-desorción HAp100

La interpretación de la isoterma arroja los siguientes datos: isoterma tipo (BDDT) IV (II a bajas presiones).

El ciclo de histéresis indica que es un proceso reversible del tipo condensación capilar (H1). La porosidad del sólido es media (sólido mesoporoso) y los tamaños promedio de poro son: 4nm de mesoporo (BJH desorción) y 1.55 nm de microporo. Toda esta información verifica las buenas propiedades adsorbentes de la hidroxiapatita que se ensayan.

3.1.5. Determinación del pH del punto de cero cargas (PCC)

Esta determinación es muy importante para poder conocer el comportamiento del adsorbente respecto al pH de la solución en contacto con él, debido a que esta variable influenciará el número y tipo de cargas superficiales del mismo.

Se aplicó el método de la variación de pH, que consiste en poner en contacto con el sólido, HAp₁₀₀, soluciones de NaCl 0.01 N y ajustar el pH inicial del sistema en el rango de 2.00-9.00 con soluciones de Na(OH) y HCl 0.01 N respectivamente. Luego el sistema se agita hasta alcanzar el equilibrio durante 10 horas, luego se mide el pH final. Con los datos obtenidos se gráfica el gradiente de pH vs pH

inicial, el pH al cual se cumple pH inicial= pH final, corta el eje de las abscisas y corresponde al punto de cero carga Fig. 6 (Díaz, 2008).

Las experiencias se realizaron por duplicado, y el valor obtenido fue 6.30.

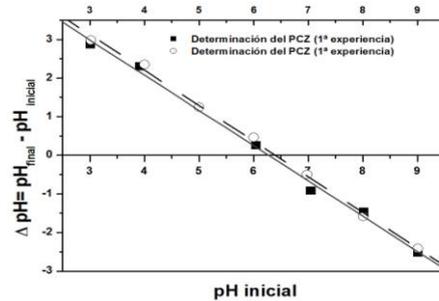


Fig. 6. Gráfico gradiente de pH vs pH inicial

3.2.1. Influencia del pH en la adsorción de plomo

Se realizaron diferentes experiencias para determinar la capacidad de adsorción de la hidroxiapatita a diferentes pH comprendidos en el rango de 2.00-9.00.

Se trabajó con 50 mL de soluciones de Pb (II) de concentración 1000 ppm, masas de HAp₁₀₀ de 100 mg y el sistema se equilibró durante una hora, según lo observado en experiencias anteriores.

Una vez alcanzado el equilibrio, los sólidos dopados con Pb se analizaron por DRX. Los sólidos se separan por filtración para ser analizados por DRX y el líquido de filtrado se sometió a análisis por AAS para determinar la concentración de Pb (II) y de Ca (II) en equilibrio con el sólido.

En forma paralela se realizaron experiencias en batch, equilibrando los sólidos con agua destilada y ajustando el pH de las mismas en el rango indicado anteriormente, con el objeto de conocer la variación de la solubilidad (concentración de Ca²⁺ en el equilibrio) del sólido con y sin Pb para poder discriminar la influencia del plomo en la misma.

Cualquier aumento de la misma nos indica mecanismos de sustitución de Ca²⁺ por Pb²⁺ o bien intercambio iónico (Fig. 7).

Con los resultados de concentración de Pb (II) determinados por AAS se calcula la capacidad de adsorción de hidroxiapatita (Q) según la expresión matemática:

$$Q = \frac{[Pb^{+2}]_{inicial} - [Pb^{+2}]_{final} * V}{m} \quad (1)$$

Donde V: volumen de solución de Pb (II);
m: masa del adsorbente; m/V: dosificación del sólido

Se obtiene una gráfica de Q vs el pH (Fig. 7), donde se presenta el comportamiento en el proceso de sorción del sistema hidroxiapatita-plomo en los rangos de pH experimentados.

Se observa que Q es elevado (cerca de 500 mg Pb/g de HAp₁₀₀) en los rangos: a) pH ≤ 4.00 y b) pH ≥ 6.00.

En la región intermedia (superior a 4.00 e inferior a 6.00) se registra una disminución de la capacidad de adsorción, vinculada con equilibrios de hidrólisis en los cuales intervienen los grupos fosfatos superficiales.

Respecto a la variación de la concentración de Pb (II) registrada en el eje vertical derecho (Fig. 7) se destaca un incremento de la concentración de Pb (II) en equilibrio con el sólido que es coherente con lo señalado en el párrafo anterior en cuanto a la disminución de la capacidad de adsorción (Q).

En la Fig. 8 se registra la variación de la concentración de ion Ca (II) en el equilibrio de HAp₁₀₀ y HAp₁₀₀Pb, y se observa una disminución de la misma con el incremento de pH.

Se distinguen distintas zonas para ambos sólidos: para HAp₁₀₀-Pb hay un ligero incremento a pH ≤ 4.00 respecto de la hidroxiapatita sin plomo incorporado, lo cual se interpretó que se produce sustitución de Ca (II) por Pb (II) (Herrejón *et al*, 2008; Gonzo, 2005).

Luego a pH mayores la situación se invierte y se registra un máximo en pH=6.30 correspondiente al punto de cero carga (PCC) (Fig. 6), lo cual nos indica la ocurrencia de un fenómeno de intercambio iónico.

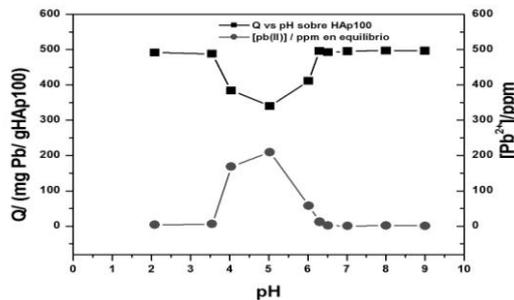


Fig. 7. Capacidad de adsorción de Pb(II)-trazo superior; Variación concentración equilibrio Pb(II) trazo inferior

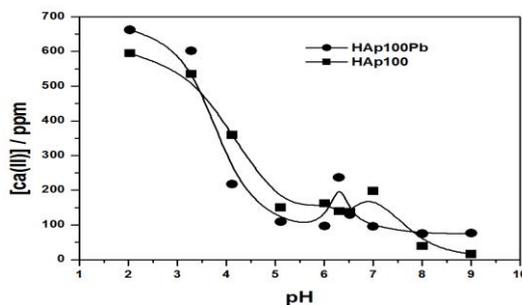


Fig. 8. Variación concentración de Ca(II) vs pH para sólidos con y sin Pb (solubilidad HAp₁₀₀)

3.2.2. Difractogramas-Identificación de las fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos, dopados con plomo en el rango de pH experimentado.

La Fig.9 muestra la evolución del sistema HAp₁₀₀-Pb con el incremento de pH. A pH 3.5 prevalece la sustitución de Ca (II) superficial por Pb(II) formando un fase definida de PbHPO₄. A pH 5 se observan dos fases cristalinas hidroxipiromorfita (HPy) e Hidroxiapatita (HAp) (señales de

máxima intensidad ($2\theta = 30^\circ$ y 32°). A pH mayores a 6 se manifiesta la formación de otras fases correspondientes a especies como Ca(OH)₂, ($2\theta = 34^\circ$ y 27°) y sales básicas de Pb (II), junto con estas las señales correspondientes a HAp y HPy, cuyas intensidades decrecen con el aumento de pH (Sugiyama *et al*, 1999; Mavropoulos *et al*, 2002; Cao *et al*, 2008; Mavropoulos *et al*, 2004; Chen *et al*, 2007; Hashimoto y Sato, 2007).

Los resultados de esta etapa de las experiencias en Batch indican que la hidroxiapatita sintética utilizada es un excelente adsorbente de plomo de soluciones acuosas en un amplio rango de pH de trabajo, aunque esta cualidad está vinculada con el tipo de mecanismo de sorción.

Así a pH ≤ 4.00 predomina el mecanismo de sustitución de Ca (II) por Pb (II), lo que tiene como consecuencia un incremento de la solubilidad de HAp₁₀₀ (aumento de la concentración de Ca (II) en el equilibrio, (Fig. 8), acompañada de la precipitación de PbHPO₄ (Fig. 9).

En el rango de pH (4.00-6.00) compite la hidrólisis del HAp con la retención de plomo y finalmente a pH básicos predomina la precipitación superficial de hidróxido de calcio y sales básicas de plomo.

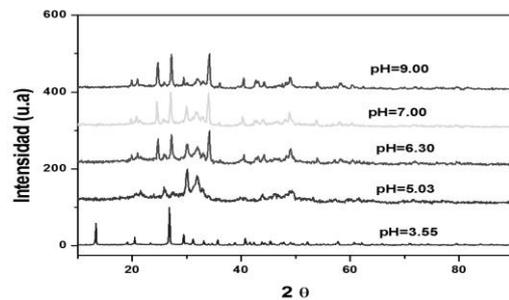


Fig. 9. Difractogramas que muestran la influencia del pH en la sorción de Pb(II) sobre Hidroxiapatita y las estructuras

Es importante hacer notar el comportamiento del sistema específicamente a pH=PCC (6.30) donde el incremento súbito de la solubilidad de HAp₁₀₀ se explica mediante un mecanismo de intercambio iónico.

Siendo este valor de pH el elegido para realizar los estudios de cinética de adsorción e isotermas de adsorción, debido a que corresponde a zonas de alta capacidad de sorción y es un pH de trabajo compatible con los sistemas naturales.

3.2.3 Cinética de adsorción

Estudiar la cinética de adsorción permite determinar la velocidad con que el plomo (II) es adsorbido por un sólido, así como predecir su concentración en disolución una vez transcurrido un determinado tiempo de contacto.

Con el fin de describir la velocidad de adsorción con la mayor precisión posible, se proponen modelos cinéticos (Xu *et al*, 2008; Xu *et al*, 2007).

Se observó que la remoción de Pb (II) por la acción adsorbente de la HAp₁₀₀ es rápida. Dicho proceso se completa en un período que va de 30 minutos a una hora dependiendo de la concentración de Pb (II) inicial. Se obtuvieron los gráficos de capacidad de adsorción Q vs tiempo Fig. 10 y 11.

Las gráficas obtenidas muestran que en el primer caso se completa la adsorción ($[Pb^{2+}]$ inicial =500 ppm) en media hora y en el segundo caso ($[Pb^{2+}]$ inicial =1000 ppm) el equilibrio se alcanza muy rápidamente.

El incremento de la concentración en contacto con el sólido favorece el proceso de adsorción.

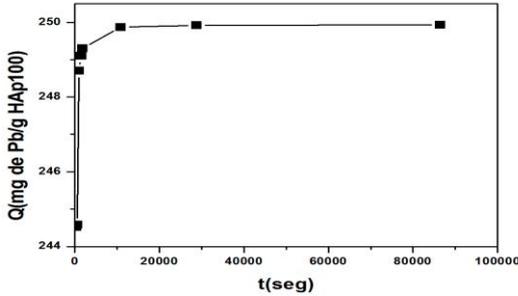


Fig. 10. Variación de la capacidad de adsorción Q vs tiempo; $[Pb^{2+}] = 500$ ppm

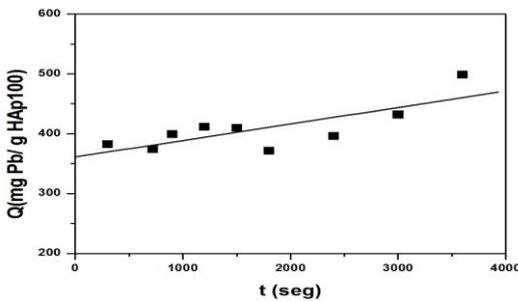


Fig. 11. Capacidad de adsorción Q vs tiempo $[Pb^{2+}] = 1000$ ppm

3.2.3.1. Propuesta de modelos cinéticos

Con los datos experimentales obtenidos, se estudian los modelos cinéticos de adsorción que pudieran ajustarse a los mismos.

Los dos modelos cinéticos más empleados son los correspondientes de pseudo-primero y de pseudo-segundo orden.

Se establece una relación general entre la velocidad de adsorción y la variación de la capacidad de adsorción elevada a una exponente n .

La ecuación general es:

$$\frac{dq}{dt} = K_n (q_e - q)^n \quad (2)$$

Donde k_n es la constante de velocidad, n el orden del modelo y q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio.

3.2.3.1.1 Cinética de pseudo-primero orden

Cuando $n=1$, la integración de la ecuación, (considerando condiciones iniciales $q=0$ al inicio del proceso ($t=0$)), proporciona la siguiente expresión:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q) \quad (3)$$

q_e : cantidad adsorbida una vez alcanzado el equilibrio

q : cantidad adsorbida en un tiempo determinado

$q_e - q$: fuerza impulsora de la adsorción

Integrando la ecuación:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

En este modelo la velocidad de adsorción depende de la diferencia entre la concentración adsorbida de Pb (II) sobre el adsorbente en el equilibrio y la concentración a un tiempo determinado.

Graficando los valores de $\ln(q_e - q)$ vs tiempo (t), a partir de la pendiente y la ordenada al origen, se pueden obtener la constante de velocidad del proceso y el valor de q_e Fig. 12 (a-b).

3.2.3.1.2. Cinética de Pseudo-Segundo Orden

Cuando $n=2$, la integración de la ecuación (2) con las mismas condiciones iniciales:

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q)^2$$

En este caso la fuerza impulsora es el cuadrado de la diferencia entre la concentración adsorbida de Pb (II) sobre el adsorbente en el equilibrio y la concentración a un tiempo determinado.

$$\frac{t}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

Se modifica la expresión hasta obtener la expresión:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Se grafica la expresión t/q vs t , de la misma se puede obtener la constante de velocidad del proceso y el valor de q_e Fig. 13 (a-b).

1° Caso. El valor obtenido de $q_e = 249.9$ mg Pb/g HAp₁₀₀

2° Caso. El valor obtenido de $q_e = 497.46$ mg Pb/ g HAp₁₀₀

Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la tabla 1 y se obtuvieron aplicando los dos modelos cinéticos de adsorción propuestos.

Las Fig. 12-13 indican que el modelo cinético de adsorción que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de pseudo-segundo orden para los casos estudiados (Lin *et al*, 2009; Mobasherpour *et al*, 2012; Karahan *et al*, 2006).

Esto se verifica en los valores del coeficiente de correlación R^2 cercano a la unidad. Dicho modelo cinético de adsorción se reporta como dominante en la bibliografía.

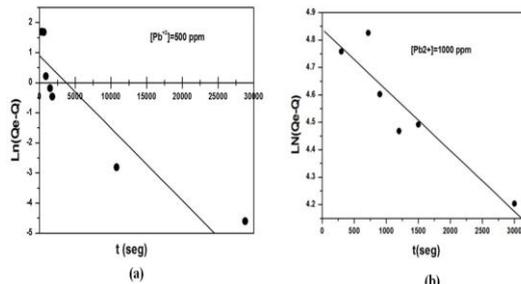


Fig. 12. Modelos de pseudo 1° orden

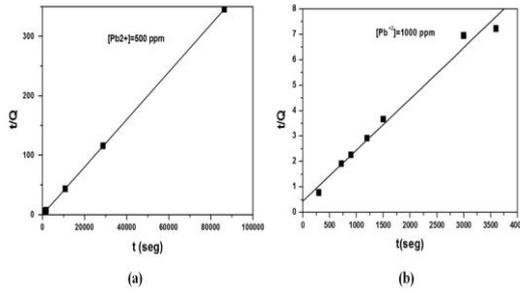


Fig. 13. Modelos de pseudo 2º orden

La velocidad global de adsorción de plomo (II) sobre hidroxiapatita puede considerarse que está controlada por una reacción química entre este ion y los sitios activos del adsorbente.

3.2.4. Obtención de isothermas del sistema HAp100-Pb. Influencia de la dosificación y la temperatura

La capacidad de adsorción del HAp100 en función concentración de Pb(II) en el equilibrio (determinada por Espectroscopia de Absorción Atómica) se representa gráficamente en curvas llamadas isothermas, que permiten estudiar el proceso de adsorción y modelarlo matemáticamente (Kavak, 2009).

Tabla 1: Parámetros cinéticos obtenidos

	Pseudo 1º Orden	Pseudo 2º Orden
1º Experiencia ^a	$k_1 = 2,00 \cdot 10^{-4}$ $Q_e = 1.89 \text{ mg/g}$ $R^2 = 0.912$	$k_2 = 6,60 \cdot 10^{-4}$ $Q_e = 249.95 \text{ mg/g}$ $R^2 = 1.00$
2º Experiencia ^b	$k_1 = 2,21 \cdot 10^{-4}$ $Q_e = 126,32 \text{ mg/g}$ $R^2 = 0,861$	$k_2 = 8,98 \cdot 10^{-6}$ $Q_e = 497.46 \text{ mg/g}$ $R^2 = 0.985$

^a [Pb²⁺]= 500 ppm ^b [Pb²⁺]=1000 ppm

Se realizaron experiencias para establecer la influencia de la dosificación del sólido y la temperatura a la cual se mantiene el sistema durante el proceso de adsorción.

Las isothermas de las Fig. 14 y 15 muestran los resultados de las experiencias llevadas a cabo trabajando con dos dosificaciones: 1g/L y 2g/L. y con los siguientes valores de temperatura: 30-35-40-50°C.

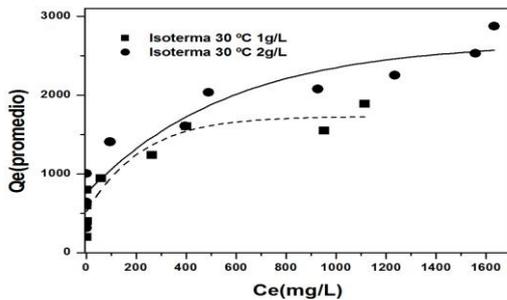


Fig. 14. Isothermas de adsorción D= 1 g/L y 2g/L

La influencia del incremento de la dosificación es determinante respecto a que conduce a un aumento de la capacidad de adsorción, lo cual es lógico porque también implica mayor número de sitios activos.

Respecto al incremento de la temperatura se observan dos fenómenos, una ligera disminución, pero al mismo tiempo también se nota un incremento de la solubilidad de Pb(II) y también del sólido (HAp₁₀₀).

3.2.4.1. Modelos de isothermas

Para el tratamiento de los datos experimentales del proceso de adsorción de Pb (II) a pH= 6.30, se utilizaron los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin.

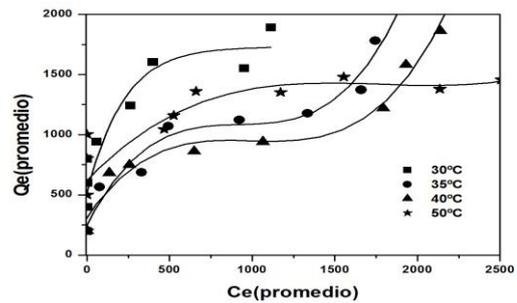


Fig. 15. Isothermas de adsorción (D=1g/L) en función de la Temperatura

Las características de cada modelo están desarrolladas en la tabla 2 mientras que los resultados experimentales se presentan en la figura 16 (a, b, c).

En la tabla 3 se vuelcan los resultados obtenidos de la aplicación de los modelos de isothermas. Los valores de R² destacan que los datos experimentales se ajustan bien con el modelo de Langmuir.

3.2.4.2. Análisis termodinámico

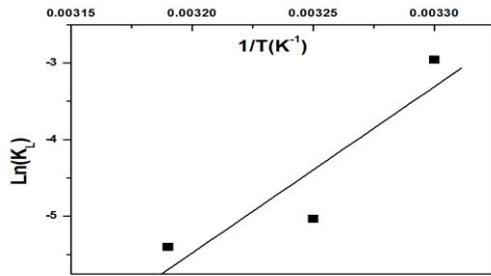
En cualquier proceso de adsorción es necesario determinar la entalpía y la entropía del mismo, para conocerlo en profundidad y poder intervenir en forma satisfactoria.

A partir de los parámetros obtenidos en la modelización de las isothermas se realizó el cálculo de la entalpía y entropía del proceso de adsorción (Kavak, 2009), graficando la ecuación de Van't Hoff, cuya expresión es:

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

Donde K_L es la constante de Langmuir. A partir del gráfico de Ln(K_L) vs 1/T se obtiene la variación de entalpía y entropía del proceso.

En la Fig. 17 se presenta el gráfico de la expresión (6).



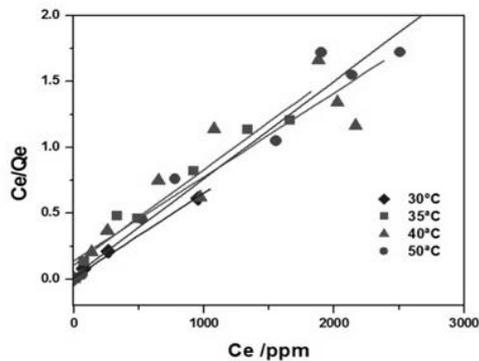
La pendiente y la ordenada al origen permiten obtener: $\Delta H^0 = -238.47$ KJ/mol y $\Delta S^0 = -0.809$ KJ/(mol)K, estos resultados indican que el proceso de sorción Pb (II) sobre HAp es exotérmico y no favorable entrópicamente.

Fig. 17. Gráfico ecuación de Van 't Hoff

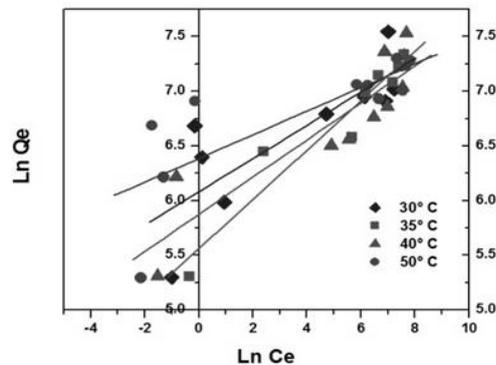
Tabla 2: Características de los modelos de ajuste de isotermas*

	Modelo de Langmuir	Modelo de Freundlich	Modelo de Temkin
Características	Modelo Teórico: superficies energéticamente homogéneas Adsorción: monocapa	Modelo Empírico: superficies energéticamente heterogéneas Adsorción: monocapa-multicapas	Modelo Empírico: sistemas donde la entalpía varía linealmente con Q
ΔH_{ads}	Constante	Disminuye	Disminuye linealmente
Expresión matemática	$Q_e = \frac{k C_e}{1 + K C_e}$	$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	$Q_e = A \ln(B C_e)$
Ecuación linealizada	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{C_e}{Q_0}$	$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$Q_e = A \ln(B) + A \ln(C_e)$
Parámetros	Q_0 (capacidad de adsorción) K_L (medida de la energía de adsorción)	K_f (capacidad de adsorción) n (intensidad de adsorción)	A y B (constantes empíricas)

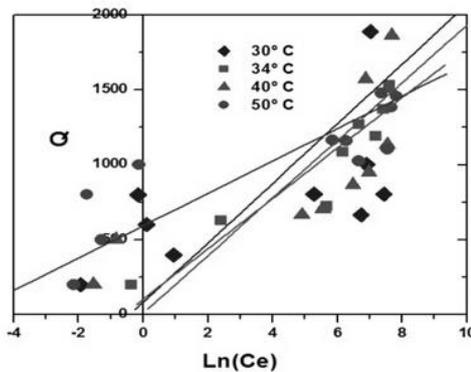
* C_e : concentración de equilibrio; Q_e : Cantidad Adsorbida en el equilibrio sobre hidroxiapatita



(a) Isoterma Lagmuir



(b) Isoterma Freundlich



(c) Isoterma de Temkin

Fig. 16. Isotermas de Lagmuir, Freundlich, Temkin

4. CONCLUSIONES

Los resultados conducen a afirmar que la hidroxiapatita sintética, es un sólido texturalmente heterogéneo, mesoporoso, la adsorción se genera con formación de monocapas-multicapas de adsorbato, El tamaño de poro mediano puede explicar la rapidez de adsorción de plomo.

La hidroxiapatita de calcio tiene una fuerte afinidad por ion Pb (II) (radios iónicos similares entre el Ca (II) y Pb (II), esto justifica las altas concentraciones del mismo retenidas en el proceso de adsorción. El mecanismo por el cual esto sucede es complejo, y comprende: intercambio iónico, complejación superficial entre Pb (II) y los grupos fosfatos superficiales y disolución de la hidroxiapatita para formar otras especies insolubles; todos estos procesos son dependientes del pH.

El incremento en la dosificación del sólido (Fig. 14) aumenta la cantidad de plomo adsorbido, los que es coherente con un incremento en el número de sitios activos. Las isoterms (Fig. 14, 15, 16) muestran que el sistema de adsorción se ajusta al modelo de Langmuir. Se registra una desviación en el sistema sometido a la temperatura de 40°C, al incrementar la concentración de Pb(II) en el equilibrio, como indicio de cambios en la solubilidad del sólido.

Los valores de K_L disminuyen con la temperatura en el rango de 30°C-40°C y luego aumenta a 50°C. Este cambio se puede interpretar considerando que se genera una modificación en el sólido, aumentando su solubilidad y por tanto se modifica el proceso de sorción. De todas maneras es preciso obtener datos experimentales a mayores temperaturas para comprobar si este cambio del proceso de sorción es verificable.

Respecto a la naturaleza del proceso de sorción (quimisorción o fisorción), se considera que el Pb (II) interacciona químicamente con la superficie de la hidroxiapatita. Para afirmar esto se tiene en cuenta la información obtenida por análisis de las fases cristalinas de los sólidos dopados con plomo (XRD) y la elevada entalpía de sorción calculada de la pendiente de la curva de Van't Hoff.

Los resultados obtenidos indican que la hidroxiapatita obtenida es un potencial y eficiente agente mediador de medios contaminados con Pb^{2+} , trabajando a pH compatibles con los medios naturales, utilizando dosificaciones de 1g/L. Debido a que es un proceso exotérmico, se puede operar a temperaturas relativamente bajas (aproximadamente 30°C).

AGRADECIMIENTOS

A la Lic. Analía Boemo de Ilvento del Laboratorio de Química Analítica Instrumental, por facilitar la realización de las lecturas en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para realizar las determinaciones de Pb^{2+} y Ca^{2+} .

A Ing. Silvano Locatelli y la Lic. Lilian Davies del Laboratorio de Química Orgánica por facilitar el equipo de Espectrometría Infrarroja.

REFERENCIAS

- Ciudad Cabañas, M. J. (2003). Estudio de los niveles de Plumbemia en la Comunidad Autónoma de Madrid. Tesis doctoral, ISBN 978-84-669-1405-5. Editorial de la Universidad Complutense de Madrid.
- Tampieri A., Celotti G., Sprio y Mingazzini C. (2000). Characteristics of synthetic hydroxyapatites and attempts to improve their thermal stability. *Materials Chemistry and Physics* **64**, 1, 54-61.
- International Centre for Diffraction Data (ICDD) Powder Diffraction File N° 9-432, X-ray diffraction standards for hydroxyapatite, Newton Square, PA.
- Pang Y. X. and Bao X. (2003). Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. *Journal European Ceramic Society* **23**, 10, 1697-1704.
- Santos M., de Oliveira M., Palhares de Freitas Souza L., Sander Mansur H. y Vasconcelos L. (2004). Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. *Materials Researchs* **7**, 4, 625-630.
- Souza de Freitas J., Salomao G. y Gomes M. (2000). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by synthetic apatites using the columnion-exchange method. *Eclética Química* **25**, 19-29.
- Raynaud S, Champion E., Bernache-Assollant D. y Thomas P. (2002). Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders. *Biomaterials* **23**, 4, 1065-1072.
- Ślósarczyk A., Paszkiewicz Z. y Paluszkiwicz C. (2005). FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods. *Journal of Molecular Structure* **744-747**, 657-664.
- Díaz J. D. (2008). Eliminación del surfactante dodecilsulfonato sódico, de las aguas mediante adsorción de carbones activados, ozonización catalizada y fotooxidación. Tesis doctoral, ISBN 978-84-691-4425-1. Editorial de la Universidad de Granada.
- Herrejón Figueroa M., Limón Rodríguez B. y Martínez Miranda V. (2008). Cinética e Isoterms de adsorción de Pb (II) en suelo de Monterrey. *Ingenierías* **11**, 41, 24-31.
- Gonzo E. y Gonzo L. F. (2005). Kinetics of Phenol Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Peanut Shell Acid-activated Carbon. *Adsorption Science & Technology* **23**, 4, 289-302.
- Sugiyama S., Nakanishi T., Ishimura T., Moriga T., Hayashi H., Shigemoto N. y Moffat J. B. (1999). Preparation, Characterization, and Thermal Stability of Lead Hydroxyapatite. *Journal of Solid State Chemistry* **143**, 2, 296-302.
- Mavropoulos E., Rossi A. y Costa A. (2002). Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology* **36**, 7, 1625-1629.
- Cao X., Ma L. Q., Singh S. P. y Zhou Q. (2008). Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions. *Environmental Pollution* **152**, 1, 184-192.
- Mavropoulos E., Rocha N. C. C., Moreira J. C., Rossi A. M. y Soares G. A. (2004). Characterization of phase evolution during lead immobilization by hydroxyapatite. *Materials Characterization* **53**, 1, 71-78.
- Chen S., Xu M., Ma Y. y Yang J. (2007). Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **67**, 2, 278-285.

- Hashimoto Y. y Sato T. (2007). Removal of aqueous lead by poorly-crystalline hydroxyapatite. *Chemosphere* **69**, 11, 1775-1782.
- Xu H., Yang L., Wang P., Liu Y. y Peng M. (2008). Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite. *Journal of Environmental Management* **86**, 1, 319-328.
- Xu H. Yang L., Wang P., Liu Y. y Peng M. (2007). Removal Mechanism of Aqueous Lead by a Novel Eco-material Carbonated Hydroxyapatite *Journal of Materials Science & Technology* **23**, 3, 417-422.
- Lin K., Pan J., Chen Y., Cheng R. y Xu X. (2009). Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 1, 231-240.
- Mobasherpour I., Salahi E. y Pazouki M. (2012). Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry* **5**, 4, 439-446.
- Karahan S., Yurdakoç M., Seki Y. y Yurdakoç K. (2006). Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *Journal of Colloid and Interface Science* **293**, 1, 36-42.
- Kavak, D. (2009). Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design. *Journal of Hazardous Materials* **163**, 1, 308-314.