

ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE Cu SOBRE HIDROXIAPATITA. MODELOS CINÉTICOS Y PARÁMETROS TERMODINÁMICOS.

N. P. Castrillo^{a,b}, J.J. Rodríguez Zotelo^{a,b} y A. Mercado^{b,c}

^a INIQUI-CONICET (Universidad Nacional de Salta, Argentina)

^b CIUNSa (Universidad Nacional de Salta, Argentina)

^c Fac. de Cs. Exactas (Universidad Nacional de Salta, Argentina).

mercadoa@unsa.edu.ar

Introducción

Las medidas de isothermas de adsorción en condiciones estáticas es un enfoque tradicional en estudios de modelos cinéticos de adsorción y la determinación de las constantes termodinámicas. Existen diversos modelos cinéticos, entre los que se destacan el modelo de Langmuir, Lagergren (seudo primer orden) y Ho and McKay (seudo segundo orden), ampliamente aplicados (Katarzyna, 2005; Dang, 2009; Fernane, 2008). En el presente trabajo estos modelos fueron estudiados con el fin de ver si los datos de la cinética de adsorción se ajustan a alguno de ellos. A través de los estudios de adsorción, también se determinaron los parámetros termodinámicos (ΔG , ΔS , ΔH), siendo un aspecto muy importante en la caracterización de los procesos de adsorción en interfaces sólido-líquido (M. Al-Ghouti y col., 2005)

Parte Experimental

Los estudios cinéticos fueron realizados en un período de tiempo entre 1 hora y 24 horas, con una concentración inicial del ión Cu igual a $1000\mu\text{molL}^{-1}$. Los estudios de adsorción se realizaron en sistemas cerrados a valores de pH 4,5 y 5,5. Las soluciones de Cu fueron llevadas a pH inmediatamente antes de tomar contacto con el material adsorbente. Los ensayos se realizaron a distintas temperaturas (313, 318 y 323K). La relación masa de adsorbente-volumen de adsorbato fue de 1mg/mL. En los ensayos de isothermas de adsorción las soluciones Cu en contacto con el material variaron entre $500\text{-}1500\mu\text{molL}^{-1}$, y el tiempo de equilibrio fue de 4 horas.

En todos los casos se separó el residuo sólido por filtración y se determinó en el sobrenadante la concentración del catión cobre no removido mediante Adsorción Atómica.

Resultados

El comportamiento de adsorción pudo ser descrito por el modelo de Langmuir en el rango de temperatura y pH estudiado. Los resultados indican que los datos se ajustan mejor a mayor temperatura y pH. Los valores de q_{max} determinados a través de este modelo son a pH= 4,5 de 60,6; 204,1 y 227,3 $\text{mgCu}^{2+}/\text{gHA}$ y a pH=5,5 de 122,0; 312,5 y 500 $\text{mgCu}^{2+}/\text{gHA}$ a 313, 318 y 323K respectivamente.

En este caso también a partir del modelo de Langmuir se obtuvo la constante K_{ad} , y se calcularon las funciones ΔG° , ΔH° , ΔS° . Los valores de ΔG° fueron calculados a partir de la relación $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{ad}}$ y los valores de ΔH° y ΔS° ; a partir de la expresión $\ln K_{\text{ad}} = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$.

Se encontró que a pH=4,5 los valores de ΔG° variaron entre $-0,465$ y $-1,88$ kJ/mol, en el rango de temperatura estudiado; mientras que los valores promedios de ΔH° y ΔS° calculados fueron $45,4$ kJ/mol y $139,7$ J/molK respectivamente. A pH=5,5 los valores de ΔG° variaron entre $-1,87$ y $7,17$ kJ/mol y los valores promedios determinados de ΔH° y ΔS° fueron de $284,1$ kJ/mol y $897,5$ J/molK, respectivamente.

Conclusiones

La capacidad de adsorción se incrementa con la concentración de ión Cu, temperatura y pH inicial de la solución.

El modelo de Langmuir ajusta favorablemente los resultados obtenidos a los dos pH estudiados en el rango de temperatura estudiado.

Los valores del cambio de energía libre de adsorción (ΔG_{ads}) y entropía (ΔS_{ads}) indican que el proceso de adsorción es espontáneo a los dos pH estudiados en el rango de temperatura estudiado.

Referencias

- 1) Corami, A., Mignardi, S., Ferrini, V., 2007. *Copper and zinc decontamination from single- and binary- metal solutions using hydroxyapatite*. J Hazard Mater. 146(1-2), 164-70.
- 2) Sljivic M., Smiciklas I., Plecás I., Mitric M., 2009. *The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physic-chemical properties onto retention of Cu^{2+} ions*. Chemical Engineering Journal. 148, 80-88
- 3) Gómez del Río, J., Morando, P., Cicerone, D., 2004. *Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hidroxiapatite. Part I: batch experiments*. J. of Environmental Management. 71, 169-177
- 4) Ghouti M., Khraishe M., Ahmad M., 2005. *Thermodynamic behavior and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study*. Journal of Colloid and Interface Science, 287, 6-13
- 5) Katarzyna Chojnacka. 2005. *Equilibrium and kinetic modeling of chromium (III) sorption by animal bones*. Chemosphere 59, 315-320
- 6) Fernane F., Mecherri M., Sharrock P., Hadioui M., Lounici H., Fedoraff M., 2008. *Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles*. Materials Characterization 59, 554-559
- 7) Dang V., Doan H., Dang-Vu T., Lohi A., 2009. *Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw*. Bioresource Technology. 100, 211-219.
- 8) N. P. Castrillo, J.J. Rodriguez Zotelo y A. Mercado. *Isotermas de Adsorción de Cr sobre Hidroxiapatita. Modelos Cinéticos y Parámetros Termodinámicos*. Ciencia y Tecnología Ambiental Un Enfoque Integrador.