



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

ADSORCIÓN DE Cd^{2+} Y 4-CLOROFENOL
POR SILICALITA-1 SINTETIZADA
A PARTIR DE LA CÁSCARA DE ARROZ

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO.

P R E S E N T A :
EMILIO AGUIRRE SALGADO.

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. SILVIA BULBULIAN GARABEDIAN

CO-DIRECTORA DE TESIS:
DRA. NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES



MÉXICO, D.F.

OCTUBRE DE 2009.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS.

Esta tesis fue dirigida por las doctoras Silvia Bulbulian Garabedian y Norma Angélica Sánchez Flores del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM (CCADET) a quienes agradezco sinceramente el tiempo y paciencia que me dedicaron en la realización de esta tesis. Agradezco también la asesoría de los doctores Marcos Solache Ríos y María Teresa Olguín Gutiérrez, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, así como las aportaciones que hicieron los doctores José Fripiat y Graciela Pacheco.

Así mismo les brindo un sincero reconocimiento a todos los maestros que tuve en las FES Zaragoza y a mis sinodales, quienes dedican cada día su tiempo y esfuerzo en la formación de nuevos profesionistas. Ellos y los estudiantes son el alma de nuestra gloriosa y siempre viva Universidad.

Finalmente agradezco el apoyo económico que me otorgo el CONACYT a través del Sistema Nacional de Investigadores (SNI) como ayudante de investigador.

DEDICATORIA.

Dedico ésta tesis a mis padres: María Isabel y Emilio Fernando, gracias a su apoyo en todo sentido he logrado uno de mis objetivos de vida; ellos han sido en todo momento una gran fuente de motivación para seguir adelante. Siempre los admirare.

A mis hermanos Isabel y Rodolfo por brindarme su ayuda incondicional, darme el ejemplo del ser responsable en todo sentido, y quienes siempre me impulsaron para que yo también fuera un profesionalista. Gracias por todo eso y más.

A mis amigos, ese grupo de “personajes” con quienes pude compartir momentos de trabajo y diversión, y aprender siempre algo de ellos. Este grupo me seguirá acompañando siempre...yo se que si.

Y por supuesto a Ti Becky “Brown”, gracias por tu tiempo y por reactivar en mí esa chispa, sabes que cuando las palabras no son suficientes surge ese lenguaje extraño, el lenguaje del silencio y de los sentimientos...

Emilio Aguirre Salgado.

INDICE.

Resumen	1
Introducción	3
Objetivos.....	5
 CAPITULO 1. GENERALIDADES.	
1.1 Antecedentes.....	7
1.2 Contaminación del agua.....	8
1.3 Agua contaminada por Cd ²⁺	9
1.3.1 Propiedades físicas y químicas del cadmio.....	10
1.3.2 Agua contaminada por cadmio.....	10
1.4 Agua contaminada por 4-clorofenol.....	11
1.4.1 Propiedades físicas y químicas del 4-clorofenol.....	12
1.4.2 Tratamiento del agua contaminada por 4-clorofenol.....	12
1.5 La silicalita-1.....	14
1.5.1 Estructura de la silicalita-1.....	15
1.6 Adsorción.....	19
1.6.1 Adsorción física.....	20
1.6.2 Adsorción química.....	21
1.7 Intercambio iónico.....	21
1.8 Técnicas de caracterización.....	24
1.8.1 Difracción de rayos X.....	25
1.8.2 Area superficial.....	28
1.8.3 Tamaño de poros en materiales.....	28

1.9 Modelo de pseudo segundo orden para sistemas de adsorción.....	30
1.10 Teoría de adsorción en modelos de segundo orden.....	30
Referencias.....	34

CAPITULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1 Síntesis de la silicalita-1 a partir de la cascarilla de arroz.....	37
2.2 Adsorción de Cd ²⁺	37
2.2.1 Adsorción de Cd ²⁺ a diferente pH.....	39
2.3 Adsorción de 4-clorofenol.....	40
2.3.1 Adsorción de 4-clorofenol a diferente pH.....	40
Referencias.....	41

CAPITULO 3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1 Fluorescencia de rayos X.....	43
3.2 Difracción de rayos X.....	43
3.3 Area superficial y tamaño promedio de los poros.....	47
3.4 Adsorción de Cd ²⁺	48
3.4.1 Ajuste de los datos experimentales en la adsorción de Cd ²⁺ por medio del modelo de pseudo-segundo orden.....	51
3.4.2 Adsorción de Cd ²⁺ a diferente pH.....	54
3.5 Adsorción de 4-clorofenol.....	56
3.5.1 Adsorción de 4-clorofenol a diferente pH.....	61
Referencias.....	63

CAPITULO 4. CONCLUSIONES.....	65
--------------------------------------	-----------

ANEXO 1

Zeolitas.....	67
---------------	----

ANEXO 2

Propiedades físicas y químicas del cadmio (Cd).....	69
---	----

ANEXO 3

Propiedades físicas y químicas del 4-clorofenol.....	70
--	----

ANEXO 4

Calculo para determinar la cantidad de Cd ²⁺ adsorbido por silicalita-1.....	72
--	----

Calculo para determinar la cantidad de 4-clorofenol adsorbido por silicalita-1	73
---	----

ANEXO 5

Ajuste de los datos experimentales por medio del modelo de pseudo-segundo orden.....	74
---	----

RESUMEN.

Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos que han encontrado grandes aplicaciones industriales, principalmente como intercambiadores iónicos, adsorbentes y, más notablemente, como catalizadores. La razón de esto se debe a que tienen un área superficial y una capacidad de adsorción muy alta, una estructura de canales determinada que depende del tipo de zeolita y que les proporciona una selectividad de forma difícil de encontrar en otros materiales.

De manera general, se puede decir, que las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que se forman a partir de la unión de tetraedros TO_4 ($T = Al$ o Si) que comparten todos sus vértices, a lo largo de sus tres ejes, generando un armazón tridimensional con características particulares. La primera generación de zeolitas (como las zeolitas A, X y la Y) se produjeron con una baja relación Si/Al y por tanto altamente afines al agua. La segunda generación (como la ZSM-5 y la silicalita-1) se sintetizaron con altas relaciones Si/Al , esto es, materiales altamente silíceos con una muy baja o nula afinidad al agua, lo que condujo a la producción de materiales con una gran efectividad en la adsorción de moléculas orgánicas.

Por otra parte, la contaminación del agua es un problema medioambiental de gran impacto, al cual se le ha venido dando mayor importancia en los últimos años. De aquí, que el uso de una zeolita de segunda generación, como la silicalita-1 puede presentar un alto potencial en la eliminación de contaminantes.

En el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) se sintetizó la silicalita-1, zeolita de muy alto contenido en silicio, a partir de un material de desecho agroindustrial como lo es la cascarilla de arroz, con el fin de abatir su costo. Aprovechando sus propiedades adsorbentes e hidrofóbicas se planteó la posibilidad de utilizar dicho material como un adsorbente de materiales contaminantes en aguas residuales.

De aquí que el objetivo de este trabajo ha sido sintetizar y probar este material como un adsorbente de contaminantes, tales como el Cd^{2+} y el 4-clorofenol.

Para esto, se determinó el contenido del contaminante en la solución, antes y después de la agitación con la silicalita-1 y, por diferencia se calculó la cantidad de contaminante adsorbido por el sólido. Estos análisis se realizaron gracias al apoyo recibido por el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) del Centro Nuclear Nabor Carrillo. La determinación del contenido de Cd^{2+} en la muestras se llevó a cabo por adsorción atómica; mientras que, el contenido de 4-clorofenol se determinó por espectrofotometría UV-visible.

Con este trabajo se logró sintetizar la silicalita-1 con los materiales descritos, obtenerla con un alto grado de cristalinidad y eliminar cerca de 88% de 4-clorofenol y el 52% de Cd^{2+} contenidos en las muestras de agua contaminadas con estas sustancias.

INTRODUCCION.

La contaminación del agua es un problema de gran impacto en la actualidad, a pesar de que, desde hace tiempo gran parte de los países industrializados hacen intentos por disminuir los desechos contaminantes que se vierten en el agua como producto de los procesos industriales. Sin embargo, no ha sido en la forma ni cantidad necesaria para que la contaminación de las aguas deje de ser un problema serio.

Dentro del tema ambiental, uno de los factores que más riesgo representa a la salud de los seres vivos por su potencial peligrosidad es la contaminación del agua por metales pesados. La actividad industrial y minera arroja al ambiente grandes cantidades de contaminantes, entre ellos, metales tóxicos como lo son el plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, que por lo general son dañinos para la salud.

Otro tipo de desechos industriales que, dadas sus características tóxicas también son nocivos para la salud, son los contaminantes orgánicos, provenientes de las principales industrias como petroquímica, de resinas, de plásticos, de pinturas, papelera, etc.

Los procesos para reciclar y extraer contaminantes del agua o del suelo, suelen ser costosos, o bien, en algunos casos no se ha desarrollado una tecnología adecuada para su completa eliminación. De aquí la necesidad de buscar continuamente métodos y materiales que permitan abatir la contaminación ambiental, que sean, a su vez, eficaces y de bajo costo.

Entre los materiales existentes que pudieran ser utilizados para este fin se encuentran las zeolitas (**ver anexo1**), aluminosilicatos con una estructura cristalina

que les otorga propiedades importantes como tamices moleculares, intercambiadores iónicos y catalizadores, entre otras aplicaciones.

Recientemente se están utilizando con cierto éxito zeolitas naturales como adsorbentes de ciertos metales pesados y otros contaminantes orgánicos, como pigmentos e hidrocarburos.

La estructura de las zeolitas se forma principalmente por compuestos como óxidos de Silicio y Aluminio, por lo que sería importante encontrar una fuente amplia y factible de estos elementos para una posible producción de estas zeolitas a escala mayor.

La cascarilla de arroz, un subproducto agroindustrial con alto contenido en dióxido de silicio, actualmente se aprovecha de manera parcial para la fabricación de alimentos balanceados de uso animal principalmente, que incluye al ganado en la mayoría de sus variedades. También es usada aunque en menor medida para la fabricación de materiales para la construcción (aglomerados).

Según datos de la Secretaría de Agricultura Recursos Naturales y Pesca (SAGARPA) en México la producción total de arroz palay (arroz con cascarilla) en el año 2007 fue de 294 697 toneladas aproximadamente. De este total cerca del 30% en peso es de cascarilla de arroz; la cual puede llegar a contener cerca del 90% en peso de sílice.

OBJETIVOS.

Dada la problemática descrita anteriormente, es necesario encontrar materiales que sean eficaces en el control de contaminantes y, de preferencia, económicos en su producción y aplicación.

Por tal motivo esta tesis tiene, como principal objetivo, utilizar una zeolita del tipo silicalita-1 sintetizada a partir de la cáscara de arroz, y con ella realizar pruebas a nivel laboratorio de remoción de iones Cd^{2+} y 4-clorofenol en agua contaminada por estas sustancias.

De aquí que podría ser factible utilizar la cáscara de arroz como una fuente alternativa de dióxido de silicio en la síntesis de la silicalita-1 y, por lo tanto, abatir su costo.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 ANTECEDENTES.

El estudio de las zeolitas con estructura MFI tuvo sus primeros antecedentes con la invención de la zeolita ZSM-5, que fue desarrollada por la compañía Mobil para sus procesos catalíticos en hidrocarburos. Posteriormente se logró sintetizar la silicalita-1, la cual tiene la misma estructura que la ZSM-5 pero diferente composición química y presenta nuevas propiedades catalíticas.

Desde entonces se ha continuado en la investigación para desarrollar características especiales en este tipo de zeolitas, que incluyen diferentes condiciones de síntesis, nuevas fuentes de silicio; todo ello con la finalidad de aumentar sus potenciales aplicaciones.

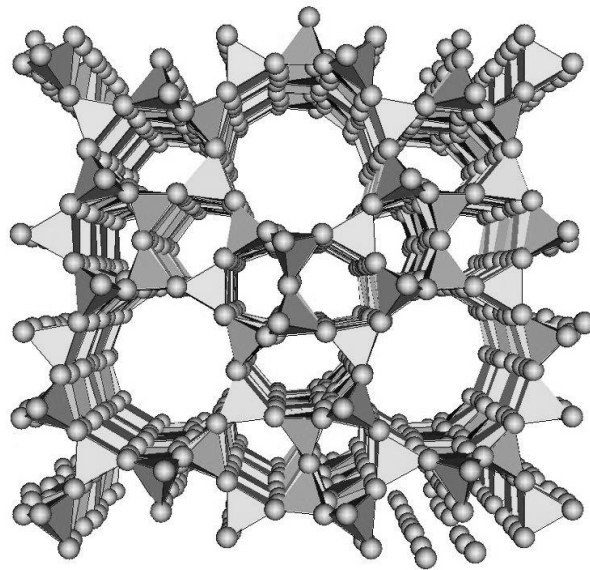


Figura 1.1 Estructura de las zeolitas MFI.

El SiO_2 es un material con amplias y bien conocidas aplicaciones en catálisis heterogénea, usado como soporte y componente primordial de los materiales zeolíticos. Sus amplias aplicaciones hacen atractivo el estudio por encontrar materias primas no convencionales para la preparación, tanto de sílice pura como de compuestos zeolíticos.

En este sentido se ha venido desarrollando un proceso para la depolimerización de la sílice de origen biogénico (por ejemplo derivada de la cascarilla de arroz), y de esta manera emplear el material con un grado variable de depolimerización como materia prima para la preparación de zeolitas de alto valor comercial.

El presente trabajo de tesis tiene sus fundamentos en investigaciones anteriores sobre la síntesis de zeolita ZSM-5 y sobre la depolimerización del SiO_2 .

Los trabajos de Pacheco Malagón (et al)¹ han mostrado que los armazones silicato en silicatos mesoporosos sufren un fuerte proceso de depolimerización cuando reaccionan con glicerol a 200°C. En pocas horas, dependiendo de la concentración inicial del sólido en glicerol y de la temperatura, se obtienen geles amorfos, los cuales son los precursores de sólidos cristalinos como las zeolitas.

Por su parte Sánchez Flores (et al)² mostraron que con las cenizas de la cáscara de arroz obtenida después de la combustión a 500°C, se obtiene una sílice (SiO_2) caracterizada por mesoporos con un diámetro promedio aproximado a 3.5 nanómetros (nm). Cuando está sílice, proveniente de la cáscara de arroz, reacciona con glicerol a 200°C forma un gel, que aún después de someterlo a una hidrólisis y posteriormente a una calcinación retiene su carácter mesoporoso (material con poros de entre 2 y 50 nm).

Utilizando el principio de formación de dichos geles en la síntesis de zeolitas, ha sido posible obtener la zeolita tipo ZSM-5³. Demostrándose por análisis textural y por microscopía SEM que los cristales de zeolita están sobre un soporte de sílice mesoporosa. De aquí el interés de obtener a partir de estos geles la Silicalita-1.

1.2 CONTAMINACION DEL AGUA.

La contaminación del agua, se produce a través de la introducción directa o indirecta de sustancias sólidas, líquidas o gaseosas nocivas para el medio. Esta

contaminación puede afectar a los organismos vivos y provocar diversas enfermedades en los seres humanos.⁴

Vista como un problema medioambiental de gran impacto, la contaminación del agua es un fenómeno que se inició desde los comienzos de la Revolución Industrial, período en el cual gran parte de las industrias manufactureras utilizaban el agua para diversos procesos, los cuales significaban el uso de grandes volúmenes de agua para la transformación de la materia prima. Ésta, al final del proceso productivo, era vertida en los cauces de agua natural junto con desechos contaminantes, sin importar las repercusiones que esto tendría en el futuro.

1.3 AGUA CONTAMINADA POR Cd²⁺.

La actividad industrial y minera arroja al medio ambiente grandes cantidades de contaminantes, entre los cuales se encuentran metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo. Cuando estos metales se acumulan en el suelo y acuíferos pueden permanecer por muchos años, ya que no son biodegradables, además de ser bioacumulables, es decir, aumentan su concentración en organismos biológicos en un cierto tiempo.⁵

Los procesos para reciclar y extraer del aire, del agua o del suelo los metales pesados, como el plomo y el cadmio suelen ser difíciles y costosos, por lo que se debe evitar arrojarlos al medio ambiente.

El cadmio presente en el agua puede provocar diferentes enfermedades en los seres vivos, como daños en el aparato digestivo, riñones y descalcificación en la médula ósea, y probablemente tiene relación con casos de hipertensión arterial.⁶

La solubilidad del cadmio en agua, esta influenciada por la naturaleza de la fuente de origen y por la acidez del agua.

Las principales fuentes emisoras de cadmio a la atmósfera son:

- Baterías recargables de Níquel/Cadmio
- Fertilizantes a base de fósforo.
- Pigmentos y estabilizadores de plásticos y PVC
- Pigmentos y pinturas
- Galvanizado de metales
- Catalizadores y conservadores en la industria del plástico
- Aleaciones metálicas
- Producción de acero y hierro
- Extracción de zinc
- Fabricación de hules para neumáticos

1.3.1 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL CADMIO (Cd)

Ver **anexo 2**.

1.3.2 TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA POR CADMIO.

El cadmio como contaminante es incorporado a los efluentes acuíferos en su forma iónica, a través de vertidos industriales. Los iones de Cd^{2+} provienen de sales solubles como el laurato, estearato, palmitato, fenolato, naftenato y benzoato de cadmio arrojados por industrias mineras y de acabados metálicos principalmente.⁷

Según Laws⁸ los iones Cd^{2+} presentes en el agua se pueden precipitar con sulfuro de sodio y posteriormente extraerse por intercambio iónico. Por otra parte si el cadmio está incorporado en forma de partículas, es decir Cd en estado basal, estas pueden ser disueltas por la adición de un ácido y entonces ser separadas por intercambio iónico, en tanques o contenedores resistentes a dichos ácidos.

Además, reporta que es posible una disminución notable de la concentración de Cd^{2+} en el agua por medio de procesos convencionales de tratamiento fisicoquímico basados en procesos de oxidación - coagulación – floculación, combinados en diferentes etapas.

Por otra parte Herbert⁹ reporta que en forma natural ciertos minerales que se encuentran en el subsuelo, como la calcita adsorben tanto el Cd^{2+} como el Zn^{2+} , especialmente cuando el agua se encuentra a pH ligeramente básico. Algunos aluminosilicatos son usados en tratamientos de agua, especialmente los adsorbentes a base de silicio. Las zeolitas naturales como la clinoptilolita, la filipsita y la chabasita son útiles particularmente en eliminación selectiva de compuestos como el amoníaco y metales pesados tales como el Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y particularmente Cr^{3+} .¹⁰

1.4 AGUA CONTAMINADA POR 4-CLOROFENOL.

En los últimos años ha existido una contaminación creciente de las aguas con contaminantes orgánicos; por lo tanto, se le ha dado mayor importancia a los procesos que son capaces de eliminar estos compuestos del medio ambiente.

La composición orgánica de las aguas con desechos industriales varía ampliamente, sobre todo debido a la diferencia de materias primas empleada en cada industria. Estas sustancias orgánicas incluyen grasas, aceites, productos petroquímicos, disolventes, productos farmacéuticos, resinas, moléculas de alta y baja densidad¹¹. Entre estos contaminantes orgánicos se encuentran los compuestos organoclorados. Su toxicidad depende del grado de cloración y de la posición de los átomos de cloro, siendo el pentaclorofenol y el 4-clorofenol los más peligrosos debido a sus características tóxicas y a que pueden actuar sobre el sistema inmunológico, reproductivo y nervioso, además de otras afecciones.¹²

El 4-clorofenol es un compuesto químico muy utilizado en la industria debido a sus propiedades antimicrobianas. Uno de los usos principales es como conservante de la madera y otros productos celulósicos, almidones, caucho y diversos textiles. En general el uso que se le da al 4-clorofenol es el de proteger diversos productos industriales del ataque microbiológico.¹³

Las principales industrias que generan desechos de los diversos tipos de clorofenoles son:

- Industria petroquímica
- Industria papelera
- Industria de plásticos
- Pesticidas y plaguicidas
- Industria maderera
- Tratamiento y desinfección del agua potable.

1.4.1 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL 4-CLOROFENOL.

Ver **anexo 3**.

1.4.2 TRATAMIENTO DEL AGUA CONTAMINADA POR 4-CLOROFENOL.

Para eliminar estos contaminantes del agua, las tecnologías convencionales utilizan tratamientos biológicos, físicos y químicos. Entre estos podemos mencionar los siguientes:

Los principales métodos usados para la eliminación de clorofenoles son:

I. Métodos convencionales de eliminación.

Los métodos más convencionales para la eliminación de los compuestos organoclorados en aguas han sido la desorción con aire (arrastre) y la adsorción con carbón activado. Estos métodos presentan el inconveniente de que no se destruyen los contaminantes, siendo necesaria una etapa de tratamiento posterior.

II. Métodos biológicos.

En este caso, son los microorganismos los encargados de transformar o eliminar los compuestos. Sin embargo, estos métodos son poco prácticos para la eliminación de algunos clorofenoles, dada la baja biodegradabilidad de éstos, y por ser necesario utilizar tiempos muy largos para lograr una eliminación total. Además de que los clorofenoles son tóxicos para algunos de los microorganismos empleados.

III. Procesos de tratamiento químico.

- Cloración. Se utiliza para la desinfección de las aguas residuales. Sin embargo la adición de cloro puede generar la formación de compuestos organoclorados como 4-clorofenol.
- Ozonización. El ozono al ser muy reactivo oxida la mayoría del material orgánico con que entra en contacto, de tal manera que destruye organismos y moléculas contaminantes. La ozonización también produce menos subproductos que la desinfección con cloro. Una desventaja de la desinfección con ozono es el alto costo del equipo para la generación del ozono.

- Permanganato de potasio. Se utiliza como un agente oxidante, desinfectante y desodorizante del agua. Sin embargo, al igual que el tratamiento con cloro puede generar posibles subproductos no deseados.

La desventaja de estos métodos es que, en algunos casos, estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o para el uso ulterior del efluente tratado.

IV. Procesos avanzados de Oxidación.

Dentro de las tecnologías alternativas que se han desarrollado en los últimos años se encuentran los “Procesos avanzados de oxidación”, que se están empleando en los países más industrializados. Estos procesos involucran la generación y el uso de especies oxidantes muy reactivas, como los radicales libres, capaces de degradar la mayoría de las moléculas orgánicas en sustancias inorgánicas.¹⁴

Estas especies reactivas pueden ser radicales hidróxilo (OH^\cdot), Ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sistemas UV/ TiO_2 .¹⁴

Los procesos avanzados de oxidación son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento. Sin embargo, desde el punto de vista económico, son poco factibles.

1.5 LA SILICALITA-1.

La silicalita-1 es una zeolita que presenta magníficas propiedades superficiales, tanto catalíticas como de intercambio iónico, debido al tamaño uniforme de poros, lo cual, le da la capacidad de separar moléculas de cierto tamaño contenidas en mezclas, como lo son diferentes tipos de hidrocarburos. A su vez posee la

capacidad de adsorber moléculas orgánicas y su estructura permanece sin modificaciones aún cuando se deshidrata a altas temperaturas.

Flanigen ¹⁵ y colaboradores prepararon por vez primera en 1978 una zeolita con relaciones Si/Al muy grandes y con la misma estructura que una zeolita ZSM-5, que llamaron silicalita-1. Dicha zeolita presenta propiedades hidrofóbicas y organofílicas muy importantes; además de ser estructuralmente estable a temperaturas altas y en medios ácidos.

La silicalita-1 es una zeolita que junto a la ZSM-5 forma el grupo de zeolitas MFI, las cuales comparten la misma estructura.

En la actualidad el estudio de la silicalita-1 ha tomado mayor importancia. Dentro de las propiedades como material adsorbente que han sido controladas en base a diversos métodos experimentales son la composición química, la morfología de los cristales, el tamaño de poro y la localización de sitios activos dentro de su estructura; con la finalidad de emplearla en aplicaciones específicas.¹⁶

1.5.1 ESTRUCTURA DE LA SILICALITA-1.

De manera general, podemos decir, que las zeolitas tipo MFI son silicatos cristalinos que se forman a partir de la unión de tetraedros TO_4 ($T = Al$ o Si) que comparten todos sus vértices, a lo largo de sus tres ejes, generando un armazón tridimensional.

Para el caso de la silicalita-1, la unidad de construcción primaria es el tetraedro de silicio, el cual consiste en un átomo de silicio unido a 4 cuatro átomos de oxígeno (SiO_4). *Ver figura 1.1*

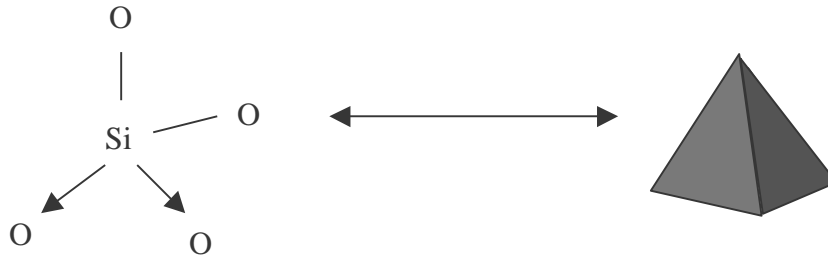


Figura 1.1 Estructura y forma de la molécula de SiO_4 .

El armazón de la silicalita-1 (estructura MFI) se forma por la unión de unidades de construcción secundaria (SBU) llamadas unidades pentasil o unidades 5-1 (ver *figura 1.2*). La unidad pentasil está formada por tetraedros (SiO_4). Estas unidades pentasil al unirse entre sí, forman cadenas conectadas por puentes de oxígeno. Los vértices de las unidades pentasil representan silicio (Si), el oxígeno (O) se encuentra entre estos vértices.

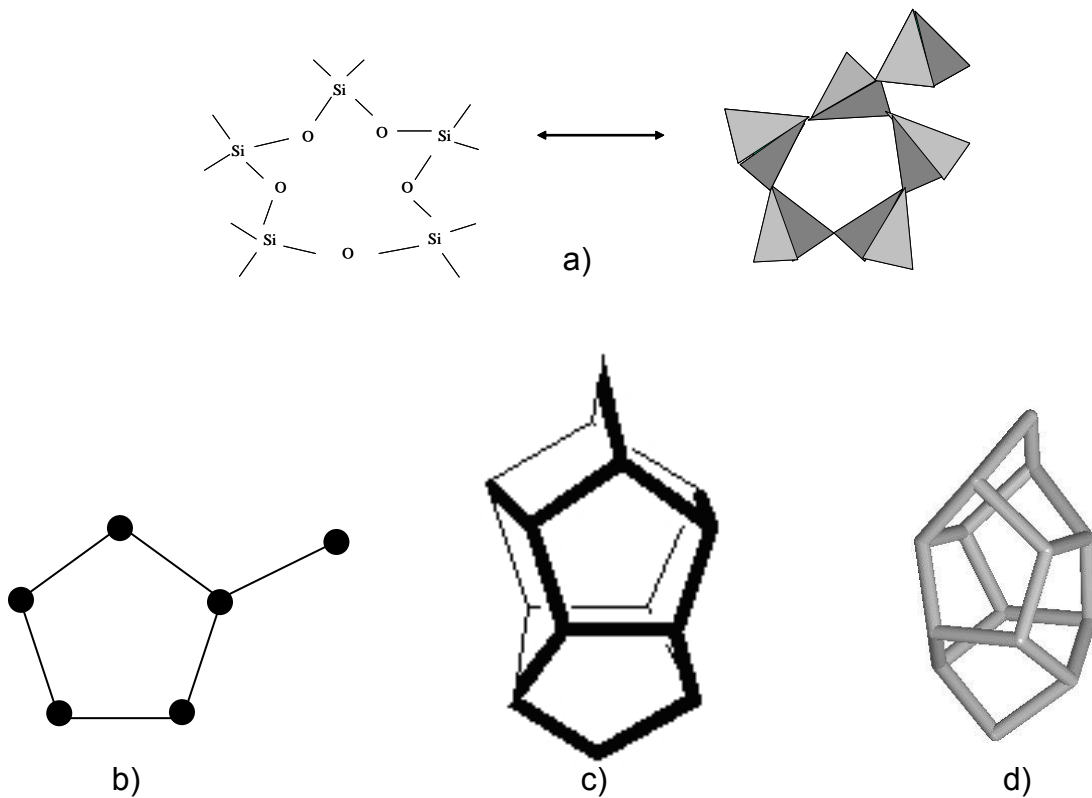


Figura 1.2. a) Unidad pentasil unida por puentes de oxígeno b) Unidad pentasil
c) Uniones pentasil d) Vista tridimensional de uniones pentasil.

La unión de estas estructuras da lugar a cadenas (ver *figura 1.3*) con diámetros de poro de alrededor de 5.4 a 5.6 Å, canales, cavidades y una estructura bien definida y característica de las zeolitas con estructura MFI, al cual pertenece la silicalita-1. La *figura 1.4* representa la estructura de la silicalita-1.

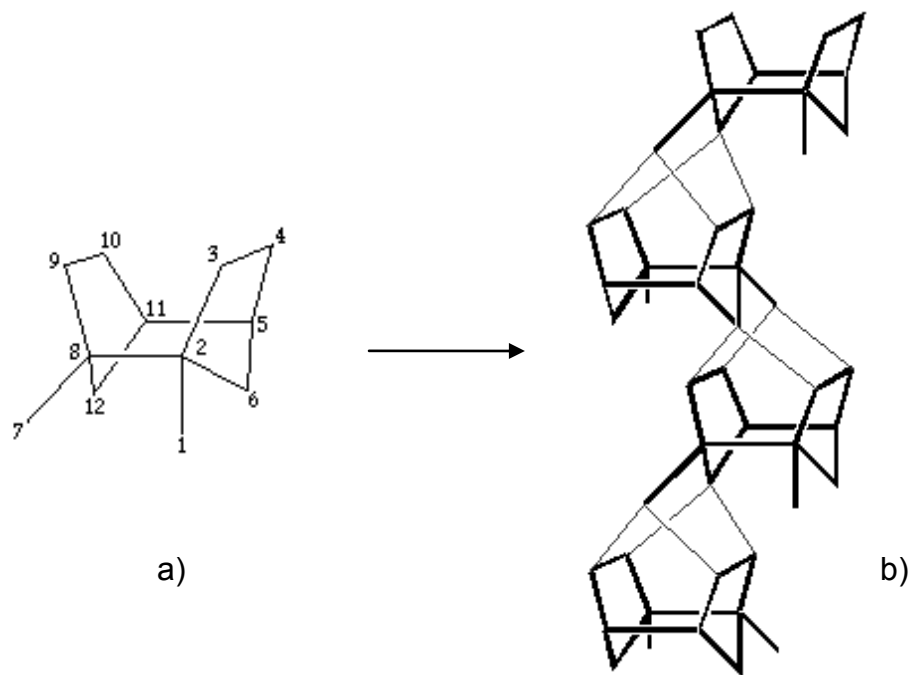


Figura 1.3

a) Unión de dos unidades pentasil (los números representan los átomos de Silicio)

b) Cadena de unidades pentasil

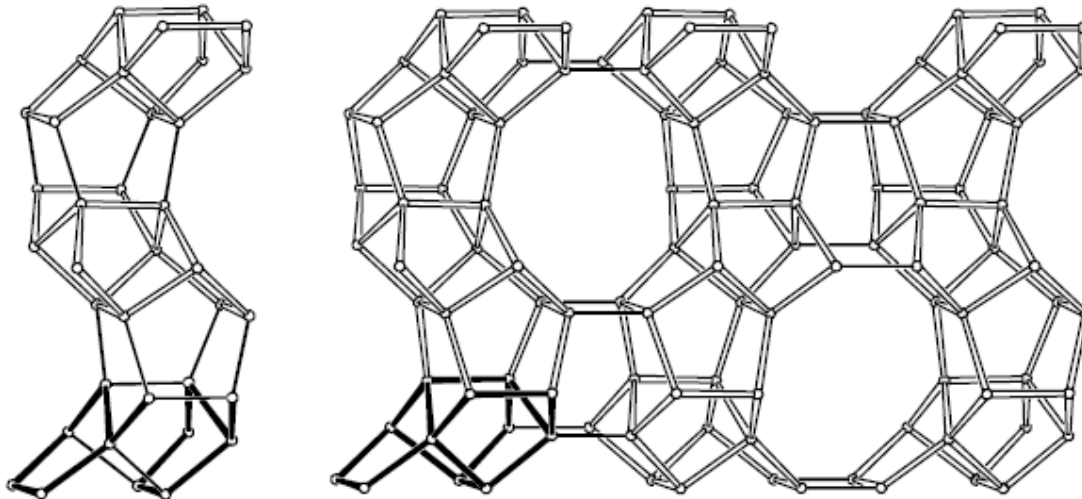


Figura 1.4 Estructura de las redes y cavidades en silicalita-1. Las figuras en negra en la parte inferior izquierda muestran las unidades pentasil.

Las propiedades físicas de la silicalita-1 son descritas en la siguiente tabla.

Forma de partículas	Densidad seca aparente g/cm³	Diámetro medio de los poros nm	Area superficial m²/g	Capacidad de sorción **
Esferas o partículas cilíndricas	0.64 - 0.7	0.6	Aprox. 400	0.12 – 0.16

Tabla 1.1 Propiedades físicas de la Silicalita-1.

Tomado de Robert H. Perry, "Manual del ingeniero químico". 4ª ed. Vol IV. Mc Graw Hill 2003.

**g H₂O/g silicalita-1 seco

1.6 ADSORCIÓN.

El proceso por medio del cual ciertos sólidos porosos atraen hacia su superficie a un gran número de moléculas (adsorbato) recibe el nombre de adsorción. Este proceso es en general exotérmico.

Como un proceso de separación, la adsorción se usa con más frecuencia para eliminar impurezas de baja concentración y contaminantes de las corrientes fluidas.

Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos que pueden tener estructura amorfa o cristalina. Los materiales amorfos se caracterizan porque los átomos se disponen en un modo totalmente aleatorio, sin seguir ningún tipo de secuencia o arreglo periódico, y sus posiciones no guardan relación específica con la de sus átomos vecinos. Por su parte un material cristalino se caracteriza porque sus átomos se agrupan según un orden geométrico regular, ordenadamente y siguiendo un modelo que se repite en las tres direcciones del espacio.

La naturaleza de la superficie adsorbente es el factor determinante en la adsorción. Para ser eficaz como un adsorbente, un sólido debe presentar una gran área superficial por unidad de masa así como ser altamente poroso, con áreas internas muy grandes por unidad de volumen. Esto sólo se logra con sólidos porosos como el carbón activado, gel de silicio, alúmina y zeolitas, que contienen muchas cavidades o poros con diámetros tan pequeños como una fracción de nanómetro. Las superficies de dichos sólidos son necesariamente irregulares a un nivel molecular y contienen sitios de particular atracción para la adsorción de moléculas.

Algunas características en la adsorción de moléculas orgánicas son las siguientes¹⁷:

- La adsorción de moléculas orgánicas es más fuerte al aumentar su peso molecular, mientras el tamaño de la molécula no rebase al tamaño del poro.
- Las moléculas orgánicas no polares se adsorben con mayor fuerza que las polares.
- Las moléculas orgánicas ramificadas se adsorben con mayor fuerza que las lineales.
- La mayoría de las moléculas orgánicas que tienen ligados átomos de cloro, bromo o yodo, se adsorben con mayor fuerza.

1.6.1 ADSORCIÓN FÍSICA.

Una de las dos formas de adsorción reconocidas es la que ocurre por fuerzas del tipo de Van Der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe un re-arreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado adsorción física.

En la adsorción física las fuerzas que atraen a las moléculas a la superficie sólida del adsorbente son generalmente débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es de 0.5 a 5 kcal/mol g. El equilibrio entre la superficie sólida y el adsorbato se alcanza generalmente con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños.

Además la adsorción física no depende de las irregularidades en la superficie del adsorbente. Este fenómeno superficial depende en mayor medida de la extensión o área superficial con la que cuenta el material adsorbente¹⁸, ya que una mayor área superficial cuenta con un mayor número de sitios activos, los cuales son capaces de atraer a un mayor número de moléculas.

1.6.2 ADSORCIÓN QUÍMICA.

Casi todos los sólidos tienen la propiedad de fijar o adsorber en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentran a su alrededor. En la superficie de un material podemos encontrar átomos que presentan orbitales disponibles. El número y tipo de estos orbitales depende de las características y estructura del material adsorbente.

Cualquier átomo que tenga orbitales libres experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas. Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial. Si alguna molécula con afinidad a estos orbitales libres se acerca lo suficiente, se produce un nuevo arreglo electrónico con el sistema, tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una adsorción química o quimisorción.

Algunas características de la quimisorción son.

- Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato y del adsorbente, lo que se traduce en la formación de un enlace químico.
- Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlaces) se desprende una cantidad elevada de calor.¹⁹

1.7 INTERCAMBIO IONICO.

Por sus propiedades como disolvente y su uso en diversos procesos industriales, el agua de desecho contiene diversos contaminantes; entre los que podemos destacar diversas sales metálicas, que al disolverse en agua producen iones

contaminantes. Entre los tratamientos existentes para la eliminación de estas sales se encuentra el intercambio iónico.

El intercambio iónico es una reacción química reversible, que tiene lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil.

Los intercambiadores iónicos forman un grupo de materiales muy heterogéneo, cuya única característica común es que contienen una carga eléctrica fija capaz de enlazar a iones de carga opuesta.

Los intercambiadores iónicos son matrices sólidas que contienen sitios activos con carga electrostática, positiva o negativa, neutralizada por un ión de carga opuesta (contraion). En estos sitios activos tiene lugar la reacción de intercambio iónico. Esta reacción se puede ilustrar con la siguiente ecuación tomando como ejemplo el intercambio entre el ión sodio, Na^+ , que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ión cadmio, Cd^{2+} , presente en la disolución que contacta dicha matriz.



En la *figura 1.5* se puede ver una representación simplificada de lo que está sucediendo en los sitios activos del intercambiador

A medida que la disolución esta en contacto con el material, los iones presentes en dicha disolución desplazan a los que estaban originariamente en los sitios activos. La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad del material por un ión en particular, el pH de la disolución si el grupo activo tiene carácter ácido o básico, la concentración de iones o la temperatura.

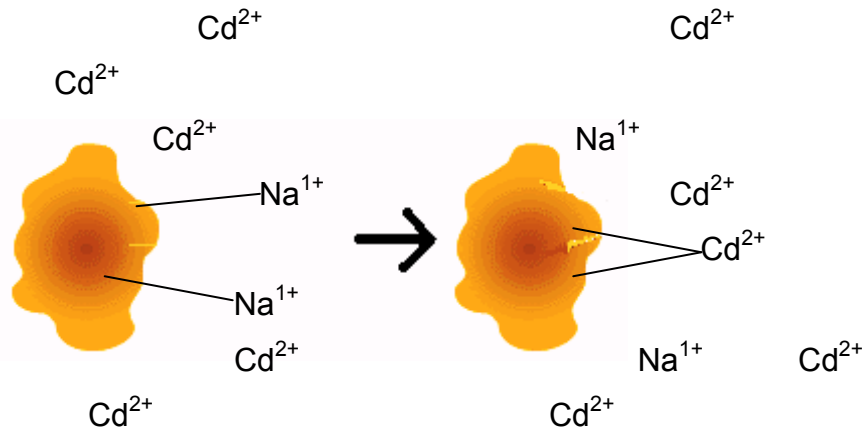


Figura 1.5 Intercambio iónico.

Para que se de el intercambio iónico, los iones deben moverse de la disolución al material y viceversa. Este movimiento se conoce como proceso de difusión. La difusión de un ión está en función de su dimensión, carga electrostática, la temperatura y también está influenciada por la estructura y tamaño de poro de la matriz. El proceso de difusión tiene lugar entre zonas de distinta concentración de iones, de más concentrado a menos, hasta que se alcance así un equilibrio dinámico.

Los intercambiadores iónicos poseen los siguientes parámetros:

Capacidad de intercambio: Se define como la cantidad de iones que un material puede intercambiar en determinadas condiciones experimentales.

Capacidad específica teórica: Se denomina así al número máximo de sitios activos del intercambiador por gramo. Este valor suele ser mayor que la capacidad de intercambio, ya que no todos los sitios activos son accesibles a los iones en disolución.

Selectividad: Propiedad de los intercambiadores iónicos por la que un material muestra mayor afinidad por un ion que por otro. La selectividad de una resina por un ion determinado se mide con el coeficiente de selectividad, K .

La selectividad depende de las interacciones electrostáticas que se establezcan entre el ion y el intercambiador. La regla principal es que un intercambiador preferirá aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes.

La estructura de poro y la elasticidad del intercambiador también influyen en su selectividad, como ocurre con las zeolitas. Su estructura de poro rígida les permite actuar como tamices moleculares, impidiendo la entrada de ciertos iones sencillamente por su tamaño.

Por lo tanto, muchas zeolitas están siendo usadas para el tratamiento de efluentes contaminados con iones de metales pesados así como contaminantes radioactivos, debido a su capacidad como intercambiadores iónicos.²⁰

1.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En la actualidad las técnicas de caracterización empleadas en el estudio de materiales son una herramienta muy útil para determinar las propiedades de algún material. Estas técnicas sirven para conocer aspectos fundamentales de su estructura, sus enlaces, el tamaño de las partículas, su porosidad, etc.

Los métodos empleados para la caracterización de la Silicalita-1 que se sintetizó fueron la difracción de rayos X y el método BET para determinar el área superficial y el tamaño promedio de poro.

1.8.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La Difracción de Rayos X (DRX) en cristalografía es uno de los métodos más completos para determinar la identidad y estructura de compuestos nuevos y conocidos, y por lo tanto vital para la investigación en química, desde mineralogía hasta productos farmacéuticos, y en el estudio de nuevos materiales.²¹

La DRX es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina, dispersando el haz de rayos X en determinadas direcciones del espacio.

Una estructura cristalina se caracteriza microscópicamente por la agrupación de átomos o moléculas según un modelo de repetición periódica, a este se le llama red cristalina. Sin embargo, la materia no es, en su mayoría, totalmente ordenada o desordenada (cristalina o no cristalina) y es por eso que nos podemos encontrar con diferentes grados de cristalinidad en los materiales, que nos lleva desde los perfectamente ordenados (cristalinos) hasta los completamente desordenados (amorfo). *Ver figura 1.6*

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización que nos permite diferenciar entre un material cristalino y uno amorfo. Una estructura cristalina genera un patrón de difracción de rayos X único, llamado difractograma, donde las señales que se emiten son bien definidas, con pico angostos y que son diferentes, ya que cada material cristalino analizado por DRX emite un difractograma característico. Un material amorfo no emite señales definidas. *Ver figura 1.7.*

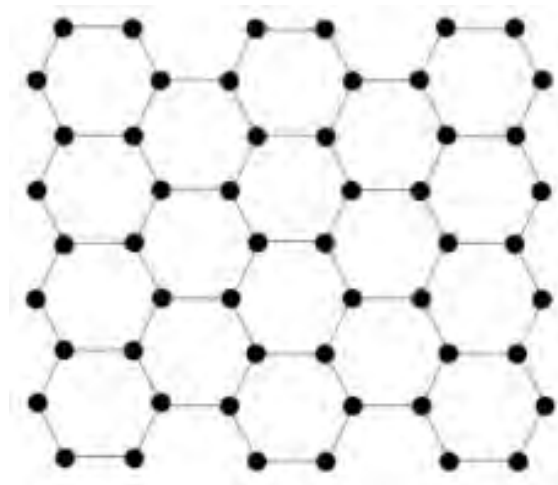


Fig 1.6 a) Estructura de un material cristalino.

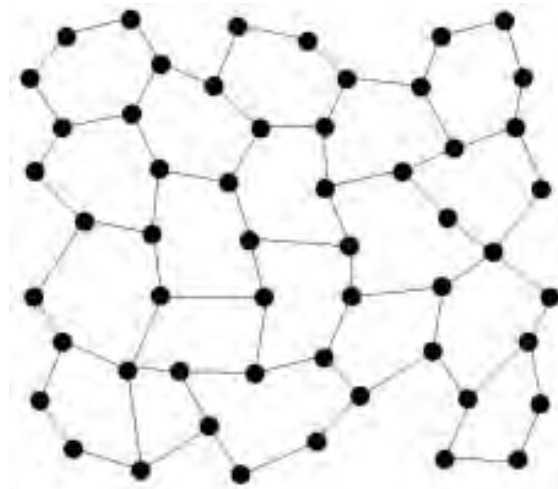


Fig 1.6 b) Estructura de un material amorfo.

Figura 1.6 Materiales amorfo y cristalino

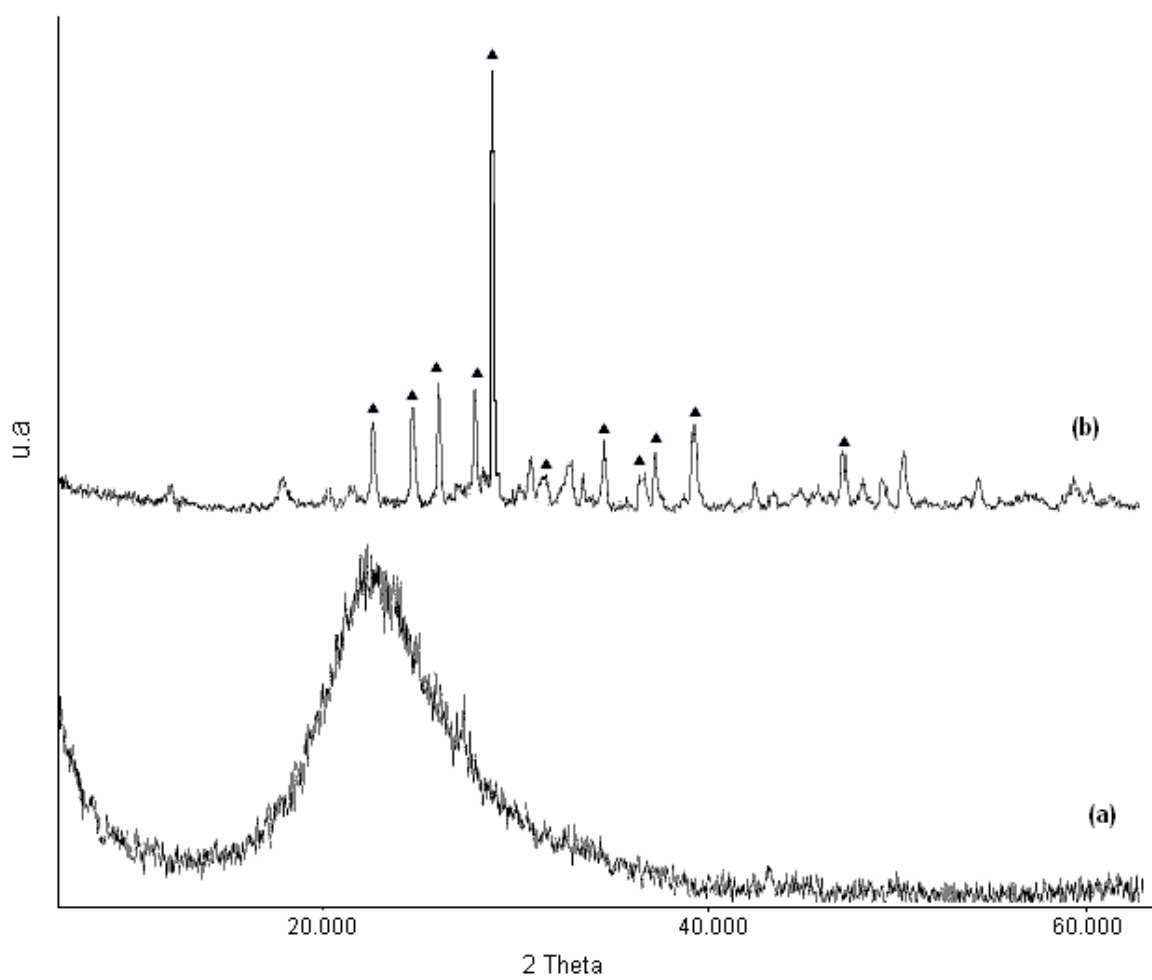


Figura 1.7

- a) Difractograma característico de un material amorfo
- b) Difractograma característico de un material cristalino

1.8.2 ÁREA SUPERFICIAL

El área superficial es una propiedad de gran importancia en la síntesis de materiales, ésta determina, por ejemplo, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química o cuán efectivamente un material poroso elimina un contaminante.

El método básico de medición del área superficial (Método BET) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (utilizado como adsorbato), requerido para formar una monocapa sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica.

Normalmente, las mediciones se llevan a cabo utilizando una muestra encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido, permitiendo posteriormente la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa, y por consiguiente el volumen de gas que la compone, así como el número de moléculas. En base al número de moléculas y al tamaño de éstas es posible calcular el área superficial del material.

Es mucha la importancia del área superficial en la adsorción de contaminantes. El área interna de un material poroso proporciona una gran área superficial; cuando se tiene una red porosa y un área superficial muy alta significa que el material tiene más sitios activos capaces de adsorber o ligar iones o moléculas sobre su superficie.

1.8.3 TAMAÑO DE POROS EN MATERIALES.

Los materiales porosos encuentran una amplia difusión en la naturaleza y un empleo extensivo en la industria. Las industrias de proceso emplean catalizadores, filtros y adsorbentes porosos, tales como silica gel, carbón activado y zeolitas.

La variedad de formas y tamaños de poros es tan grande como los tipos y orígenes de los materiales porosos. Los tamaños van desde espacios comparativamente grandes y fácilmente visibles hasta grietas de dimensiones moleculares. La mayoría de los poros, sin embargo, tienen formas irregulares para las cuales no hay una descripción geométrica simple. Las propiedades físicas de todos los materiales dependen fuertemente del número, tamaño, y a menudo, de la forma de sus poros.

Experimentalmente el método BET para tamaño de poro consiste en que, una vez que se conoce el volumen de nitrógeno adsorbido (V_{ads}) se puede convertir al volumen de nitrógeno líquido (V_{liq}) contenido en los poros utilizando la siguiente ecuación:

$$V_{liq} = (P_a * V_{ads} * V_m) / (RT)$$

Donde:

P_a = presión ambiente

T = temperatura ambiente

V_m = volumen molar del líquido adsorbato ($34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para nitrógeno)

R = constante relacionada con la entalpía de adsorción del adsorbato.

Posteriormente, el tamaño de poro promedio se puede estimar a partir del volumen de poro, dependiendo de la geometría de éste. Por ejemplo, para una geometría de poro cilíndrica, el radio de poro promedio (r_p), puede expresarse como:

$$r_p = (2 V_{liq}) / S$$

donde:

S = área superficial BET.

1.9 MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN PARA SISTEMAS DE ADSORCIÓN.

El modelo de pseudo-segundo orden ha sido estudiado ampliamente en sistemas de adsorción con el objetivo de determinar la constante de velocidad k , la velocidad inicial de adsorción y la capacidad de adsorción en sistemas en los que se utilizan materiales sólidos heterogéneos como adsorbentes.

Numerosos modelos cinéticos han sido investigados en la sorción de contaminantes en medios acuosos por medio de materiales adsorbentes. Los mecanismos de sorción frecuentemente involucran reacciones químicas entre grupos funcionales de los adsorbentes y los iones de metales pesados disueltos en el agua. Entre los mecanismos de adsorción más comunes entre dichos contaminantes esta el intercambio iónico debido, principalmente, a la alta capacidad de intercambio de algunos adsorbentes, como las zeolitas de origen natural.²²

En años recientes, las expresiones de pseudo-segundo orden se han aplicado para estudiar la adsorción de contaminantes en medios acuosos a través de adsorbentes. Principalmente se utilizan para estudiar la adsorción de iones metálicos, sin embargo, estas expresiones se pueden usar para analizar sistemas de sorción de colorantes, herbicidas, petroquímicos y sustancias orgánicas en soluciones acuosas.²³

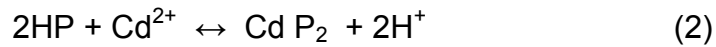
1.10 TEORIA DE ADSORCIÓN EN MODELOS DE SEGUNDO ORDEN

De acuerdo a Ho²³, en la superficie de los materiales adsorbentes existen grupos funcionales polares. Dichos grupos pueden estar implicados en reacciones químicas y ser responsables de la capacidad de intercambio iónico en la superficie de los materiales adsorbentes.

Para explicar el proceso de intercambio iónico en la superficie de los adsorbentes, entre un grupo funcional y algún ion metálico con carga 2+, Ho propone dos formas en que se lleva a cabo este proceso:



y:



Donde P^- y HP son los sitios activos o sitios polares en la superficie del adsorbente.

La expresión de velocidad para la adsorción en las ecuaciones (1) y (2) son:

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k[(P)_0 - (P)_t]^2 \quad (3)$$

o:

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k[(HP)_0 - (HP)_t]^2 \quad (4)$$

Donde $(P)_t$ y $(HP)_t$ son el número de sitios activos ocupados al tiempo t y $(P)_0$ y $(HP)_0$ son el número de sitios activos disponibles sobre la superficie para llevar a cabo el equilibrio.

Si proponemos que la adsorción de Cd^{2+} por medio de la silicalita-1 se rige por medio de la ecuación (1), entonces las ecuaciones de pseudo-segundo orden pueden ser utilizadas.

Las ecuaciones de cinética pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$\frac{d(q)_t}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Donde:

k es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden

q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg adsorbidos/g de material adsorbente)

q_t es la cantidad adsorbida en la superficie para cualquier tiempo (mg/g)

Separando las variables de la ecuación (5) queda:

$$\frac{d(q)_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (6)$$

Integrando la ecuación anterior con las condiciones $q_t=0$ a $t=0$ y $q_t= q_t$ a $t=t$ y despejando q_t la ecuación queda:

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad (7)$$

Dicha expresión es la ecuación para reacciones de pseudo-segundo orden. Esta puede ser arreglada de la siguiente manera:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (8)$$

La ecuación (8) puede expresarse en su forma lineal como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (9)$$

En donde $h = kq_e^2$ y representa la velocidad inicial de adsorción (mg/g min) cuando $t \rightarrow 0$, es decir h representa la velocidad con que se adsorbe el contaminante en cuestión por el material adsorbente en las primeras etapas de la adsorción.

La velocidad inicial de adsorción h , la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e , y la constante de velocidad de pseudo-segundo orden k , pueden ser determinadas por medio de los datos experimentales.²²

-
- ¹ G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo N. A. Sánchez-Flores, J. M. Saniger Blesa, M. L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, and J. J. Fripiat, "Local order in depolymerized silicate lattices" *Inorg. Chem.* **44** (2005) 8486
- ² N. A. Sánchez-Flores, G. Pacheco-Malagón, P. Pérez-Romo, H. Armendariz, M. L. Guzmán-Castillo, J. M. Saniger, J. J. Fripiat. "Mesoporous silica from rice hull ash" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **82** (2007) 614-619.
- ³ G. Pacheco-Malagón, N. A. Sánchez-Flores, J. M. Saniger Blesa, L. Baños, P. Pérez-Romo, J. S. Valente, M. L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, and J. J. Fripiat. "New síntesis technique of supported ZSM-5 usig organo-alumino-silicic gels" *Microporous and Mesoporous Materials*, **100** (2007) 70.
- ⁴ [http:// www.tercera.cl](http://www.tercera.cl) junio-2007.
- ⁵ <http://revista.consumer.es/> junio-2007
- ⁶ http://www.sagan-gea.org/hojared_AGUA/ 6-junio-2007
- ⁷ <http://www.fcca.es/Docs/> junio-2007
- ⁸ Laws Edgard. "Acuatic Pollution". 2ª ed. Jhon Wiley & Sons Inc.1993.
- ⁹ Allen Herbert, Perdue Michael. "Metals in Groundwater". Lewis Publishers 1993.
- ¹⁰ Auerbach Scout, Carrado Kathleen. "Handbook of zeolita science and technology" Marcel Dekker Inc. 2003
- ¹¹ Perry, Robert H. "Manual del ingeniero químico". 4ª ed. Vol IV. Mc Graw Hill 2003
- ¹² Padilla Vivas, Beatriz. et al "Tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados" *Ingeniería del agua* **vol. 12 no. 4** (2005) 361-375.
- ¹³ Gil Pavas, Edison. et al. "Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol" *Universidad EAFIT.* **vol.39. no. 131** jul-ago-sep. (2003).
- ¹⁴ "J. Doménech, W. F. Jardim y M. I. Litter, "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes". CONICET, Buenos Aires, Argentina, 1998.
- ¹⁵ Flanigen E.M., Bennett J.M, Grose R.W: Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature* **271** (1978) 512-516.
- ¹⁶ Li Qinghua "Crystallization of colloidal TPA-Silicalite-1 by a two-stage varying temperature synthesis". Department of Chemical and Metallurgic Engineering, Lulea University of Technology, Suecia 1999, pp 7-8.
- ¹⁷ <http://www.textoscientificos.com/quimica/carbon-activo/materiales-adsorbentes>
- ¹⁸ Smith, J.M. "Ingeniería de la cinética química". Compañía Editorial Continental, 1986.

¹⁹ Fuentes Moyado, Sergio; Díaz Guerrero, Gabriela. "Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX?". Fondo de Cultura Económica, 1988, Colección: La ciencia desde México, No. 59.

²⁰http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/aplicaciones.htm
Febrero de 2008

²¹ <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm> Febrero de 2008

²² Y.S. Ho, J.C.Y. Ng and G. McKay, Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology*, **36(2)** (2001) 241-261.

²³ Y.S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* **136** (2006) 681-689.

CAPITULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE SILICALITA-1 A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ.

La cascarilla de arroz que se utilizó para la síntesis de la silicalita-1 fue donada por la empacadora “San José” de Zacatepec, Morelos.

Inicialmente la cascarilla se calcinó en una mufla a 500 °C por un lapso de 24 horas, con el fin de remover el material orgánico que presenta la cascarilla y obtener el SiO₂ con mayor pureza. Posteriormente se hace una mezcla de las cenizas de la cascarilla de arroz que contienen más del 90% en peso de SiO₂ con glicerol anhidro al 99% (C₃H₈O₃).

La mezcla se calentó a una temperatura de 200°C por 2 horas, sometiéndose a una agitación constante. Se adiciono una solución de Hidróxido de Tetrapropilamonio (TPAOH) y agua destilada, se mezcló para disolver y homogenizar. El TPAOH se utiliza como agente estructurante. Esta mezcla se vació en un tubo metálico herméticamente cerrado y se calentó en una estufa a 130°C por un tiempo de 72 horas, lapso durante el cual se llevo a cabo el tratamiento hidrotermal de la solución.

Pasado el tiempo de reacción, la muestra se lavó con agua destilada y se centrifugó a 5000 rpm por 10 minutos. La pasta obtenida se secó a 100 °C y después se calcinó a 500 °C por 24 horas.¹

2.2 ADSORCION DE Cd²⁺.

Se prepararon 500 ml de una solución patrón 0.001 M de nitrato de cadmio pentahidratado (Cd(NO₃)₂·5H₂O) en un matraz aforado. Dicha solución contiene aproximadamente 80-90 ppm o mg/litro de Cd²⁺. Posteriormente se puso en contacto la silicalita-1 sintetizada con la solución de nitrato de cadmio. El pH de esta solución se midió con un potenciómetro. La solución tuvo un pH de 5.7.

Para llevar a cabo la adsorción se usó una tina de agitación marca Polystat modelo 12050-00. La temperatura se mantuvo constante a 30 °C y la velocidad de agitación fue de 130 rpm.

Primero se debe pesar 50 mg de silicalita-1 y colocarla dentro de un tubo de plástico. Para llevar a cabo la cinética de adsorción se deben establecer diferentes lapsos de tiempo en los que la silicalita-1 esta en contacto con la solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Los lapsos de tiempo se establecieron en 10, 20, 30 y 45 minutos, y en 1, 2, 4, 6, 24, 48 y 72 horas.

Con una pipeta graduada se adicionaron 5 ml de la solución patrón de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dentro de los 11 tubos que contienen los 50 mg de silicalita-1. Inmediatamente se colocaron dentro de la tina de agitación y se dejan por el período de tiempo establecido.

Con el fin de reducir el error experimental y tener mayor certeza en las determinaciones, se colocaron dos tubos por cada lapso de tiempo.

Después del período de contacto, los tubos que contienen la mezcla de silicalita-1 con solución patrón se sometieron a centrifugación durante 10 minutos, para separar completamente el sólido del líquido residual. Una vez centrifugados, este líquido fue separado del sólido cuidadosamente mediante pipetas; se tomaron alrededor de 3 a 4 ml de la solución y se colocaron en frascos para su posterior análisis.

Análisis del Cd^{2+} en la solución residual.

Para realizar estos análisis se utilizó el Atomic Absorption Spectrometer (AAS) GBC 932 plus.

Debido a que el equipo de adsorción atómica solo registra concentraciones de cadmio menores a 2 ppm, fue necesario diluir las soluciones que se pusieron en contacto con la silicalita-1, pues la concentración residual que se obtiene es mayor a 2 ppm.

Para diluir se tomó un ml de la solución residual que se separó por centrifugación mediante una pipeta volumétrica y se colocó en un matraz de 50 ml, posteriormente se aforó con agua destilada. Posteriormente se agitó perfectamente y parte de la solución se colocó en viales limpios y secos. Una vez diluidas todas las muestras es posible analizarlas mediante el equipo de adsorción atómica. Finalmente se realizaron los cálculos correspondientes para determinar la cantidad de Cd^{2+} adsorbido por la silicalita-1 (**Anexo 4**).

2.2.1 ADSORCIÓN DE Cd^{2+} A DIFERENTE pH.

Para llevar a cabo estas determinaciones experimentales fue necesario ajustar el pH de la solución de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. El ajuste de pH se hizo mediante la adición de una solución 1 M de HCl y 1 M de NaOH. El pH se midió en un potenciómetro. Se tomaron 5 muestras de 20 ml de la solución patrón de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y se ajustaron a 5 pH distintos, que fueron: 1, 3, 5.2, 7.3 y 8.5.

Para realizar la cinética de sorción a pH diferente se procedió de la misma manera que en 2.2 pero utilizando las soluciones en que se ajustó el pH. También se hizo por duplicado, es decir, dos tubos para cada valor de pH. Todos los tubos permanecieron por un lapso de 72 horas. Al término de este tiempo se centrifugaron y se separaron de la misma manera descrita en 2.2.

2.3 ADSORCION DE 4- CLOROFENOL.

Para llevar a cabo el estudio de adsorción de 4-clorofenol se usó una solución patrón de 20 ppm. Para preparar las muestras en los tubos con solución y silicalita-1 se procede de la misma manera que en la sección 2.2, empleando la solución patrón de 4-clorofenol. Los tiempos de contacto con la silicalita-1 son los mismos y las condiciones experimentales son las mismas: 30 °C de temperatura y 130 rpm de velocidad de agitación.

2.3.1 ADSORCIÓN DE 4-CLOROFENOL A DIFERENTE pH.

Para estudiar el efecto del pH en el 4-clorofenol se procede de la misma manera que en la sección 2.2.1, utilizando las soluciones de HCl y NaOH para modificar el pH. Se tomaron 5 muestras de 20 ml de la solución patrón de 4-clorofenol y se ajustaron a 5 pH distintos: 1.9, 4.1, 5.8, 7.8 y 11.6.

Para realizar la cinética de adsorción se procede de la misma manera que en 2.2 pero utilizando las soluciones a diferente pH. También se hace por duplicado, es decir, dos tubos para cada valor de pH. Todos los tubos permanecen por un lapso de 72 horas. Al término de este tiempo se centrifugan y se separan de la misma manera descrita anteriormente.

Análisis del 4-clorofenol en las soluciones residual en equilibrio.

Para realizar estos análisis se utilizó el equipo UV Visible Spectrometer, marca Perkin Elmer modelo Lambda 10. Al usar el UV visible es necesario calibrar el equipo para generar una curva patrón, usando soluciones de 15, 10, 5 y 2 ppm. Por lo que se hicieron diluciones de la solución patrón aforando mediante matraces de 10 ml. Los cálculos correspondientes para determinar la cantidad de 4-clorofenol adsorbido por la silicalita-1 se pueden consultar en el **anexo 4**.

¹ G. Pacheco-Malagón, N. A. Sánchez-Flores, J. M. Saniger Blesa, L. Baños, P. Pérez-Romo, J. S. Valente, M. L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, and J. J. Fripiat. "New síntesis technique of supported ZSM-5 usig organo-alumino-silicic gels" *Microporous and Mesoporous Materials*, **100** (2007) 70.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

Para determinar la composición química de la cascarilla de arroz calcinada se le realizó un análisis de fluorescencia de rayos X, del cual se obtuvieron los resultados siguientes:

Compuesto	%	Compuesto	%
SiO ₂	93.914	CaO	0.493
TiO ₂	0.014	Na ₂ O	0.074
Al ₂ O ₃	0.414	K ₂ O	1.304
Fe ₂ O ₃	0.136	P ₂ O ₅	0.314
MnO	0.067	Materia volátil	3.1
MgO	0,171		

Tabla 3.1 Composición química de la cascarilla de arroz después de ser calcinada a 500 °C.

En el análisis de fluorescencia de rayos X se demuestra que la cascarilla de arroz calcinada está compuesta por casi el 94% de SiO₂. Para que la cascarilla sea útil en la síntesis de silicalita-1 se considera que debe tener un alto contenido en SiO₂, de ser posible debe tener más del 90% de este compuesto. Por lo tanto la muestra de cenizas se considera adecuada para hacer la síntesis de la silicalita-1.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se determinaron difractogramas de la silicalita-1 sintetizada, con el objetivo de hacer una comparación con los difractogramas reportados por la International Zeolite Association (IZA).

El difractograma de la *figura 3.1* corresponde a la silicalita-1 sintetizada y el de la *figura 3.2* es el reportado por la IZA para la silicalita-1.

Los difractogramas se realizaron en el Instituto de Materiales en un equipo de Difracción de rayos X Siemens D 500 utilizando radiación Cu K α 1, un voltaje de operación de 30 kV, una corriente de 20 mA y una velocidad de barrido de $2^\circ 2\theta / \text{min}$.

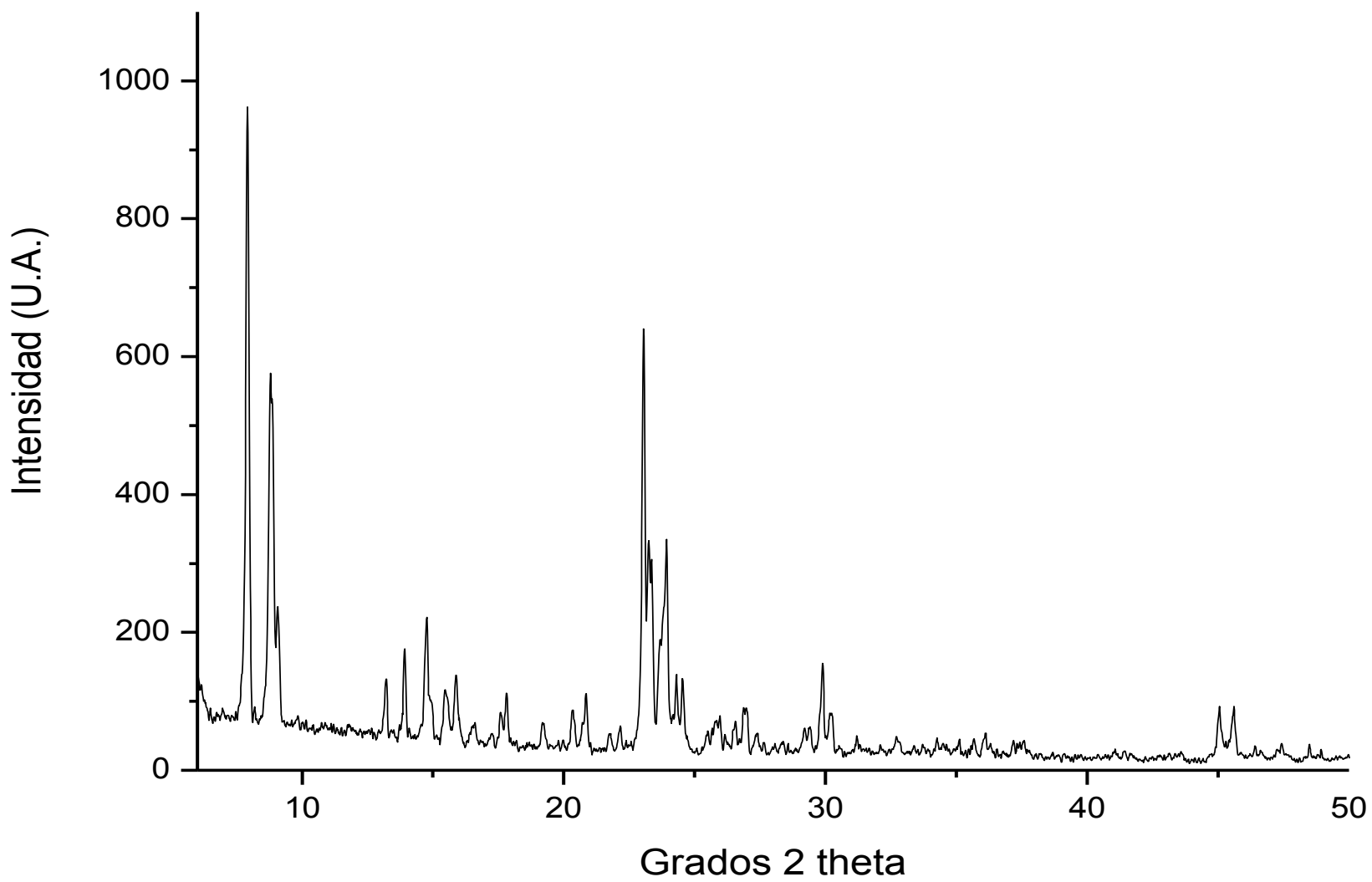


Figura 3.1 Difractograma de silicalita-1 sintetizada por cascarilla de arroz

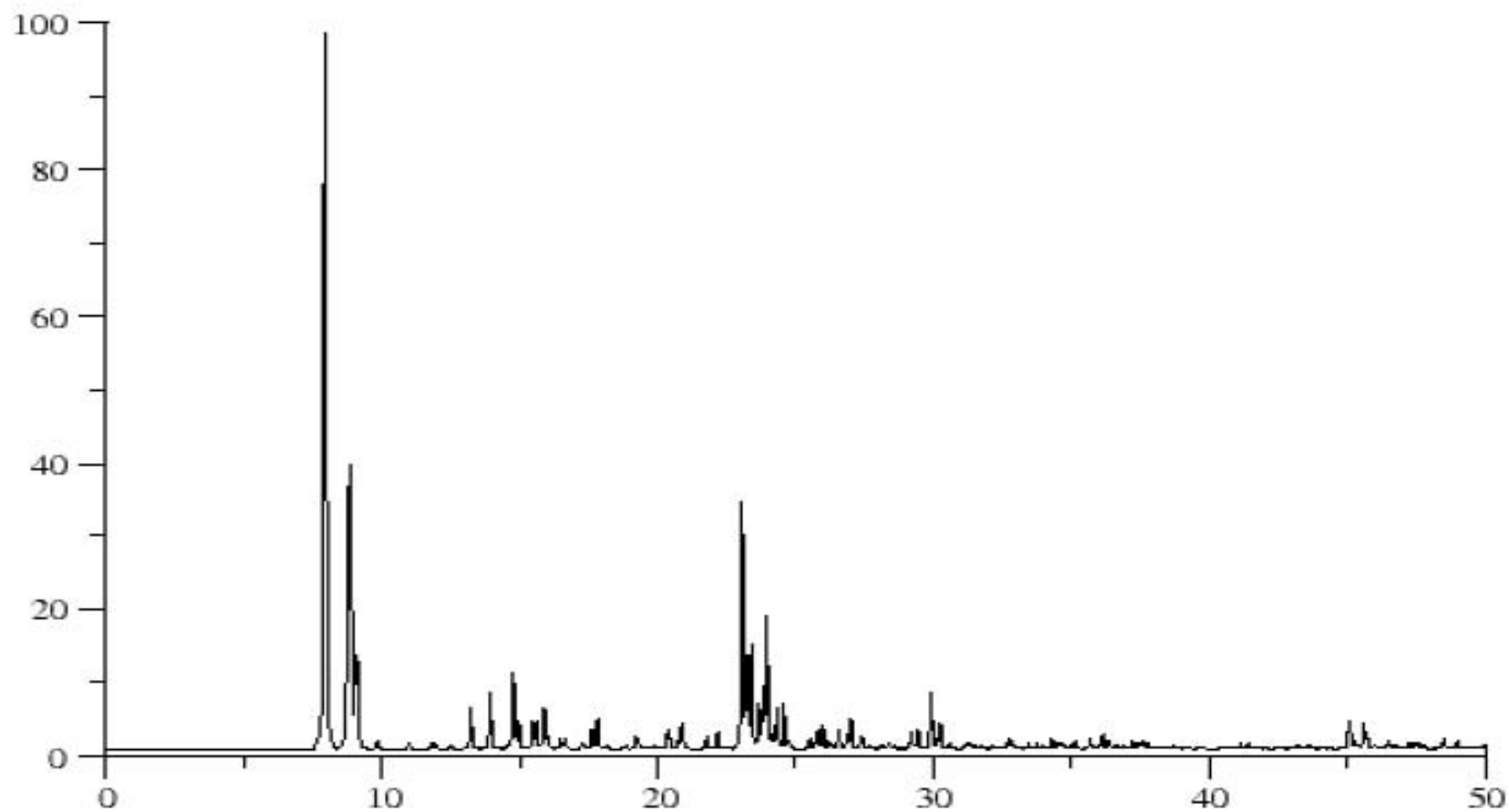


Figura 3.2 Difractograma de Silicalita-1 publicado en International Zeolite Association (www.iza.org)

3.3 AREA SUPERFICIAL Y TAMAÑO PROMEDIO DE LOS POROS.

Para la determinación del área superficial de la muestra sintetizada se empleó el método BET y se obtuvieron los resultados siguientes. En la *tabla 3.2* se reporta el área superficial de la muestra de silicalita-1 sintetizada.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
Silicalita a base de cenizas de cascarilla de arroz	195

Tabla 3.2 Área superficial de la silicalita-1 sintetizada.

La determinación del área superficial y diámetro promedio de poros fueron llevados a cabo por adsorción – desorción de N₂ a 77 K.

El tamaño de poro promedio de la muestra de la silicalita-1 fue el siguiente:

Muestra	Diámetro de poro promedio (Å)
Silicalita-1	26

Tabla 3.3 Tamaño de poro de las muestras.

Las muestras fueron analizadas en un equipo automático de adsorción marca Quantachrome, modelo Autosorb 1C.

3.4 ADSORCIÓN DE Cd²⁺

En la siguiente tabla se muestran los resultados de las dos corridas experimentales de la cantidad adsorbida de Cd²⁺ a diferentes intervalos de tiempo, después de estar en contacto con la silicalita-1. La concentración inicial de las soluciones fue de 88.4 ppm de Cd²⁺.

Tiempo	Concentracion final ppm	mg Cd adsorbidos en 50 mg de silicalita-1	mg Cd/g silicalita-1	mol Cd/ g silicalita-1 (1x10 ⁻⁵)
10 minutos	63.365	0.12515	2.503	2.22667
10	62.58	0.129075	2.5815	2.2965
20	62.87	0.127625	2.5525	2.27071
20	58.125	0.15135	3.027	2.69282
30	68.585	0.09905	1.981	1.7623
30	61.26	0.135675	2.7135	2.41393
45	64.45	0.119725	2.3945	2.13015
45	69.345	0.09525	1.905	1.69469
1 hora	56.945	0.15725	3.145	2.79779
1	55.715	0.1634	3.268	2.90721
2	59.88	0.142575	2.8515	2.5367
2	52.865	0.17765	3.553	3.16075
4	54.54	0.169275	3.3855	3.01174
4	55.495	0.1645	3.29	2.92679
6	60.78	0.138075	2.7615	2.45663
6	57.74	0.153275	3.0655	2.72707
24	47.405	0.20495	4.099	3.64647
24	43.37	0.225125	4.5025	4.00543
48	43.435	0.2248	4.496	3.99964
48	41.075	0.2366	4.732	4.20959
72	42.35	0.230225	4.6045	4.09617

Tabla 3.4 Resultados de adsorción de Cd²⁺ por silicalita-1

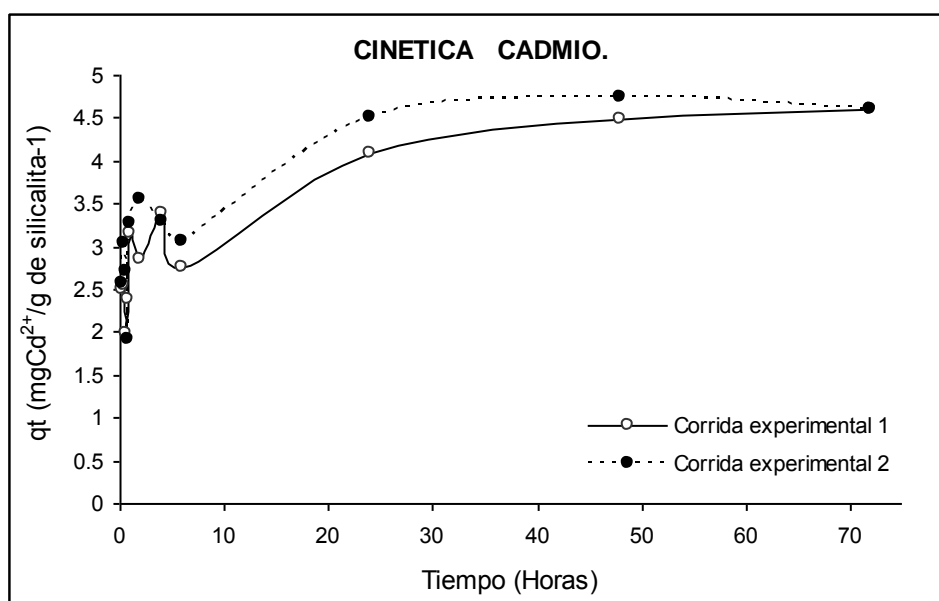
En la tabla siguiente se muestra el promedio de las dos corridas experimentales:

Tiempo (hrs)	mg Cd ²⁺ /g silicalita-1		Promedio
0.166	2.503	2.5815	2.54225
0.333	2.5525	3.027	2.78975
0.5	1.981	2.7135	2.34725
0.75	2.3945	1.905	2.14975
1	3.145	3.268	3.2065
2	2.8515	3.553	3.20225
4	3.3855	3.29	3.33775
6	2.7615	3.0655	2.9135
24	4.099	4.5025	4.30075
48	4.496	4.732	4.614
72	4.6045	4.6045	4.6045

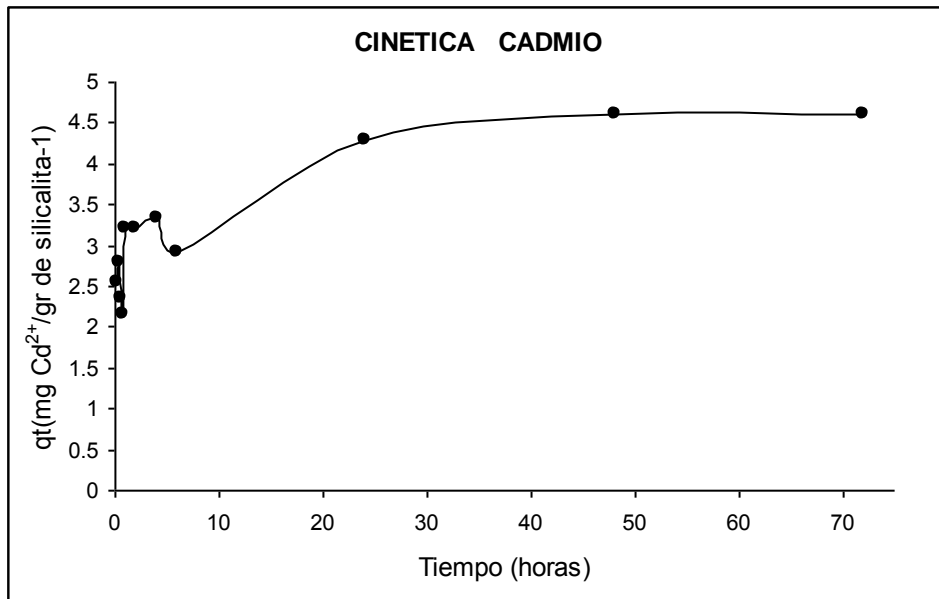
Tabla 3.5 Promedio de las dos corridas experimentales en adsorción de Cd²⁺

La grafica 3.1 representa los resultados obtenidos en la tabla 3.4. En la grafica 3.2 se muestra el promedio de las dos corridas experimentales de la tabla 3.5 y en la gráfica 3.3 se muestra el promedio de las dos corridas experimentales con su margen de error.

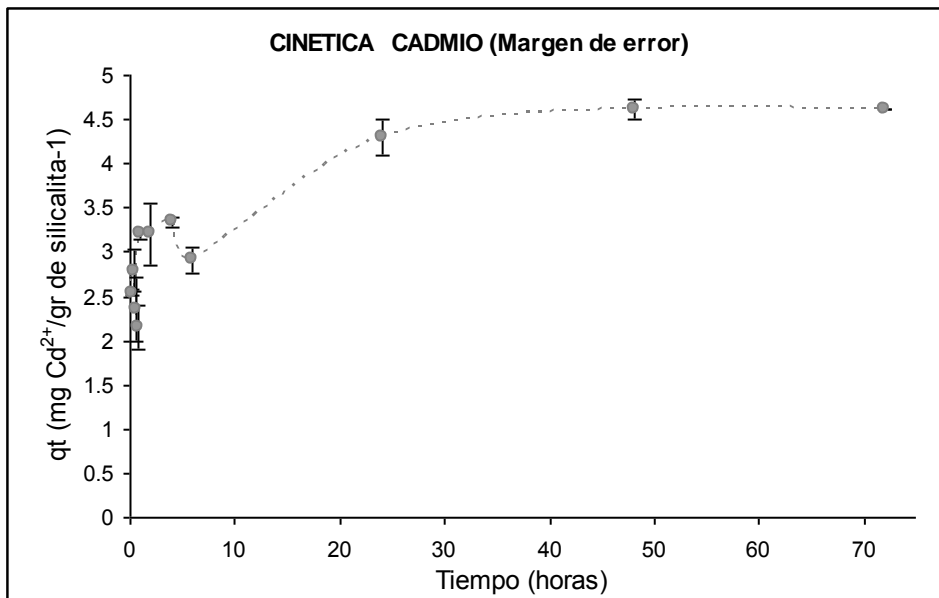
GRAFICAS DE ADSORCIÓN DE CADMIO.



Gráfica 3.1 Cinética de adsorción de Cd²⁺.



Grafica 3.2 Promedio de las corridas experimentales de adsorción de Cd²⁺.

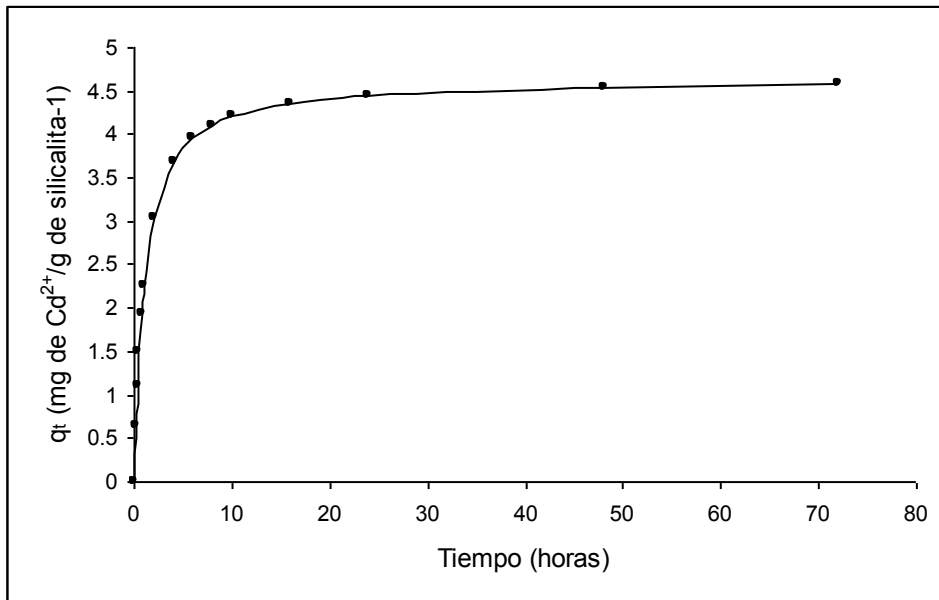


Grafica 3.3 Margen de error en las dos corridas experimentales.

3.4.1 AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES EN LA ADSORCIÓN DE Cd^{2+} POR MEDIO DEL MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN.

Se realizó un ajuste de los datos obtenidos experimentalmente en la adsorción de Cd^{2+} . Por medio de la ecuación de pseudo-segundo orden se logró obtener los datos experimentales de k , q_e y h . La forma en que se calcularon se explica detalladamente en el **Anexo 5**.

Empleando los valores de las constantes se obtiene la siguiente grafica, la cual se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden para el Cd^{2+} y quedo de la siguiente manera:



Grafica 3.4 Ajuste de los datos experimentales de la adsorción de Cd^{2+} por medio del modelo de pseudo-segundo orden

De acuerdo a los resultados obtenidos, fue posible comprobar que la silicalita-1 sintetizada a base de cascarilla de arroz calcinada fue capaz de adsorber los iones Cd^{2+} .

Con el ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo-segundo orden se obtuvieron también las constantes cinéticas, las cuales se resumen en la tabla siguiente:

Sistema	k	q_e (mg/g)	h (mg/g min)
Silicalita-1 - Cd ²⁺	0.2048	4.65	4.42

Tabla 3.6 Valores de las constantes experimentales

En donde k es la constante de velocidad de adsorción, q_e es la cantidad de Cd²⁺ adsorbido al equilibrio y h es la velocidad inicial de adsorción (mg/g min) cuando $t \rightarrow 0$.

De acuerdo a la grafica 3.4 se observa que el equilibrio se alcanza cuando la cantidad de cadmio adsorbida es de alrededor de 4.5 o 4.6 mg/g de material en un lapso de 72 horas, lo cual corresponde a los datos que se obtuvieron experimentalmente y que se muestran en la *tabla 3.4*.

Según Ho¹ cuando un sistema de adsorción obedece al modelo de pseudo-segundo orden es posible determinar si el proceso de adsorción es causado por una adsorción química o intercambio iónico. Para el caso del sistema silicalita-cadmio es muy probable que el mecanismo sea una reacción de intercambio iónico.

En las gráfica 3.4, la cinética muestra una rápida adsorción de los iones Cd²⁺ en la etapa inicial (primera hora); sin embargo, los datos muestran que el equilibrio en el sistema cadmio-silicalita-1 se alcanza en un período largo de tiempo, de aproximadamente 24 horas. La velocidad inicial de adsorción (h) nos indica que tan rápido se da el proceso de adsorción entre un material adsorbente y un adsorbato. Si el valor es elevado indica que la adsorción ocurre de manera rápida en su fase inicial, y por lo tanto es factible realizar dicha adsorción en un tiempo

razonable. Para nuestro sistema cadmio-silicalita-1 h tiene un valor de 4.42 mg/g min, que indica una adsorción efectiva en los primeros minutos de contacto.

Según Singh² et al la capacidad de adsorción de Cd^{2+} empleando un adsorbente a base de cascarilla de arroz depende en gran medida de la concentración inicial (C_0) en la solución de Cd^{2+} , sin embargo, el tiempo necesario en que se alcanza el equilibrio de adsorción, es casi el mismo, independientemente de la C_0 . Con esto Shing propone que el tiempo en que la adsorción llega al equilibrio no depende de la concentración inicial de Cd^{2+} en la solución, pero esta si favorece una mayor retención del contaminante, es decir; a mayor concentración inicial, mayor cantidad se puede remover de Cd^{2+} .

De acuerdo a Ho³, una mayor concentración inicial en una solución produce una mayor movilidad de las moléculas o iones a través de la película que se forma entre la solución y el material adsorbente, lo cual produce una mayor interacción y provoca un incremento en la retención de iones cuando se alcanza el equilibrio; por lo tanto, de acuerdo a Ho la capacidad de adsorción al equilibrio es mayor a medida que C_0 aumenta.

Por los resultados obtenidos al equilibrio, la capacidad de adsorción de iones Cd^{2+} por la silicalita-1 fue:

Contaminante	Concentración inicial C_0 (ppm)	Concentración final (ppm)	mg adsorbidos / g de silicalita	% de remoción
Cadmio	88.4	42.35	4.6	52

Tabla 3.7 Capacidad de adsorción de Cd^{2+} por silicalita-1

Para la adsorción de Cd^{2+} la silicalita-1 fue capaz de remover el 52 %. En la *tabla 3.6* se puede observar que la velocidad inicial (h) es de 4.42 mg/g min. De acuerdo a los trabajos descritos arriba, aumentar C_0 en la solución de nitrato de cadmio podría repercutir en una mayor velocidad inicial de adsorción, y por lo tanto, una mayor cantidad de iones removidos de Cd^{2+} al equilibrio.

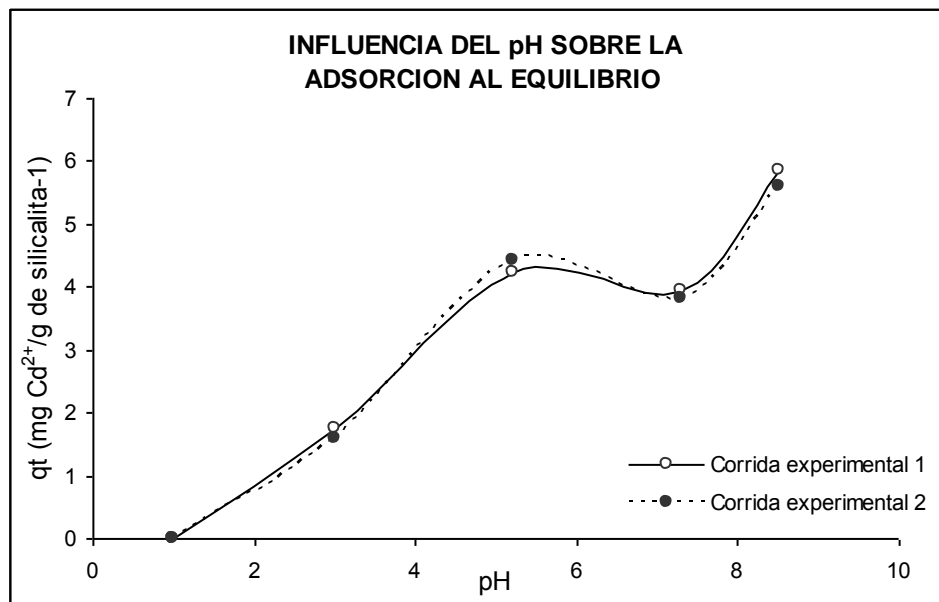
Por otra parte y de acuerdo a los trabajos de Singh², cuando en la adsorción de Cd^{2+} interviene un adsorbente a base de cascarilla de arroz, interaccionan diversos óxidos metálicos propios de la cascarilla, los cuales tienen la capacidad de formar compuestos hidroxilo, generando una carga neta negativa en la superficie y éstos pueden favorecer una quimisorción con algunos cationes metálicos de carga positiva. Esta interacción conduce muy probablemente a un fenómeno de intercambio iónico. En nuestro caso, la cascarilla de arroz utilizada para la síntesis de silicalita-1 tiene, de la misma manera, diversos óxidos metálicos en su composición química, tal como lo muestra el análisis de fluorescencia de rayos X (*tabla 3.1*). Estos óxidos metálicos pueden permanecer en forma de impurezas aun después de hacer la síntesis de silicalita-1 y favorecer un fenómeno de intercambio iónico con los cationes Cd^{2+} .

3.4.2 ADSORCIÓN DE Cd^{2+} A DIFERENTE pH.

También se analizó el efecto del pH sobre la adsorción de Cd^{2+} . En la *tabla 3.8* se muestran los efectos sobre la cantidad retenida de Cd^{2+} después de 72 horas de contacto con silicalita-1. La concentración inicial fue de 88.4 ppm de Cd^{2+} a excepción del pH 3, en el que la concentra inicial fue de 69.2 ppm. En la grafica 3.5 se muestran los resultados obtenidos de la tabla 3.8

	Concentración en ppm	mg adsorbidos en 50 mg	mg Cd/g silicalita	moles Cd/g de silicalita (1×10^{-5})
pH 3 concentración inicial	69.2			
pH3	51.66	0.0877	1.754	1.556
pH3	53.19	0.08005	1.601	1.423
pH5.2	42.155	0.211675	4.2335	3.763
pH5.2	40.285	0.221025	4.4205	3.932
pH7.3	44.905	0.197925	3.9585	3.514
pH7.3	46.195	0.191475	3.8295	3.398
pH8.5	25.815	0.293375	5.8675	5.213
pH8.5	28.56	0.27965	5.593	4.972

Tabla 3.8 Efecto de la variación de pH en la adsorción de Cd^{2+} .



Grafica 3.5 Influencia del pH sobre la adsorción al equilibrio de Cd^{2+} .

En la *tabla 3.8* se observa que la variación de pH afecta significativamente el porcentaje de iones removidos. Un incremento en el rango del pH de 3 a 8.5 significa un aumento del 42.5% del cadmio adsorbido. Por lo tanto un medio ligeramente básico favorece al intercambio iónico entre los grupos funcionales

presentes en la superficie de la silicalita-1 y los iones cadmio. El pH óptimo se puede establecer en 8.5.

pH	mg Cd / g de silicalita-1	% de remoción
3	1.7	25.3
5.2	4.3	51.2
7.3	3.9	46
8.5	5.7	67.8

Tabla 3.9 Efecto del pH en la retención de cadmio.

3.5 ADSORCION DE 4-CLOROFENOL.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de las dos corridas experimentales de la cantidad adsorbida 4-clorofenol a diferentes intervalos de tiempo, después de estar en contacto con la silicalita-1. La concentración inicial de la solución de 4.clorofenol fue de 20.1 ppm.

Tiempo	Concentración en ppm	mg adsorbidos en 50 mg de silicalita	mg 4-clorofenol/g silicalita	moles 4-clorofenol/g de silicalita (1×10^{-5})
10 minutos	3.3731	0.0837695	1.67539	1.30279
10	3.6148	0.082561	1.65122	1.284
20	2.8281	0.0864945	1.72989	1.34517
20	4.0169	0.0805505	1.61101	1.25273
30	2.4838	0.088216	1.76432	1.37194
30	3.7923	0.0816735	1.63347	1.27019
45	2.7256	0.087007	1.74014	1.35314
45	3.0394	0.085438	1.70876	1.32874
1 hora	2.4239	0.0885155	1.77031	1.3766
1	2.6287	0.0874915	1.74983	1.36068

2	1.7685	0.0917925	1.83585	1.42757
2	2.6283	0.0874935	1.74987	1.36071
4	1.7359	0.0919555	1.83911	1.4301
4	5.0341	0.0754645	1.50929	1.17363
6	2.3348	0.088961	1.77922	1.38353
6	2.8094	0.086588	1.73176	1.34663
24	2.5527	0.0878715	1.75743	1.36659
24	3.0911	0.0851795	1.70359	1.32472
48	2.6289	0.0874905	1.74981	1.36066
48	3.2213	0.0845285	1.69057	1.3146
72	2.3497	0.0888865	1.77773	1.38237

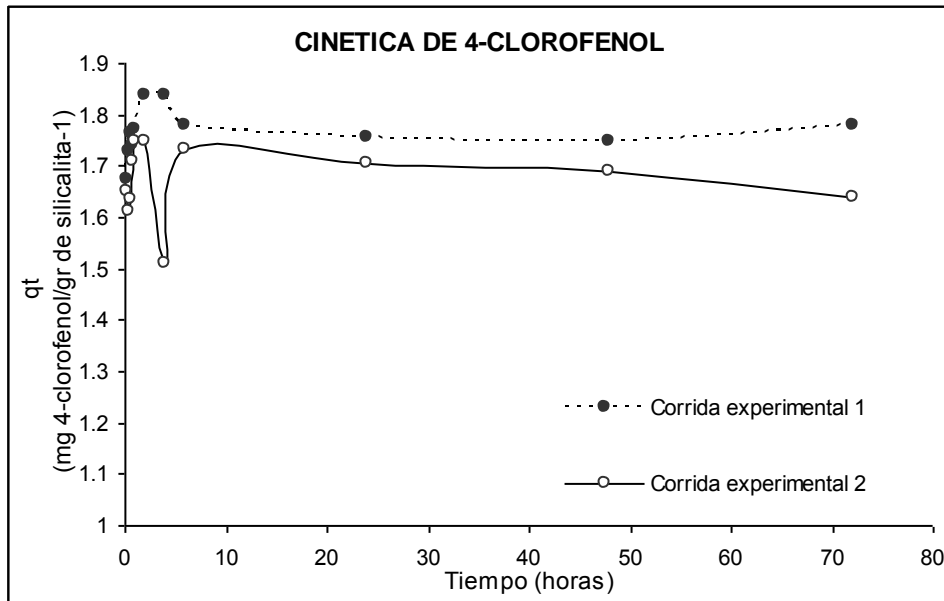
Tabla 3.10 Resultados de adsorción de 4-clorofenol por silicalita-1.

La grafica 3.6 representa los resultados obtenidos en la tabla 3.10. En la grafica 3.7 se muestra el promedio de las dos corridas experimentales representadas en la tabla 3.11 y en la gráfica 3.8 se muestra el promedio de las dos corridas experimentales con su margen de error.

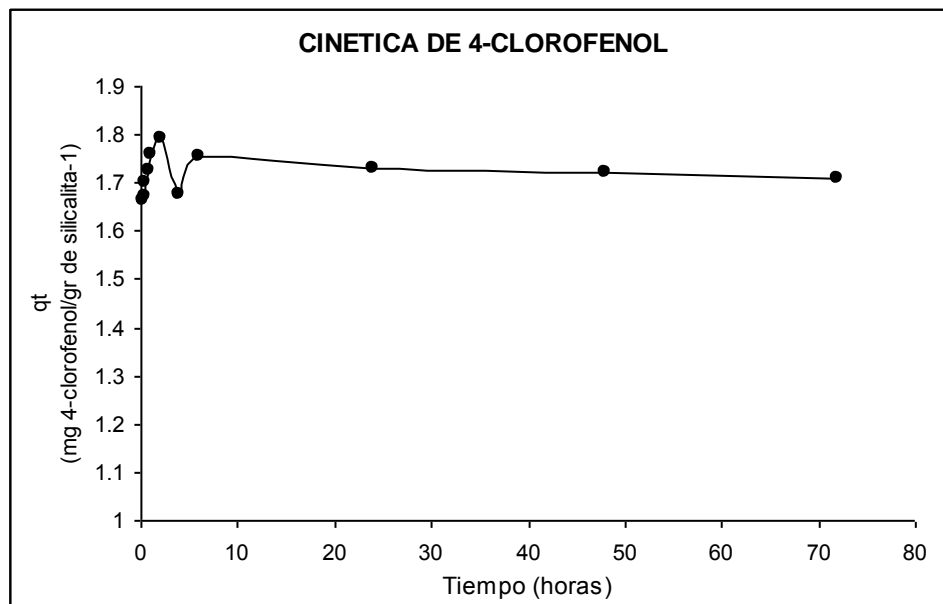
Tiempo (hrs)	mg 4-clorofenol/g silicalita-1		Promedio
0.16666667	1.67539	1.65122	0.837695
0.33333333	1.72989	1.61101	0.864945
0.5	1.76432	1.63347	0.88216
0.75	1.74014	1.70876	0.87007
1	1.77031	1.74983	0.885155
2	1.83585	1.74987	0.917925
4	1.83911	1.50929	0.919555
6	1.77922	1.73176	0.88961
24	1.75743	1.70359	0.878715
48	1.74981	1.69057	0.874905
72	1.77773		1.77773

Tabla 3.11 Promedio de las dos corridas experimentales en adsorción de 4-clorofenol.

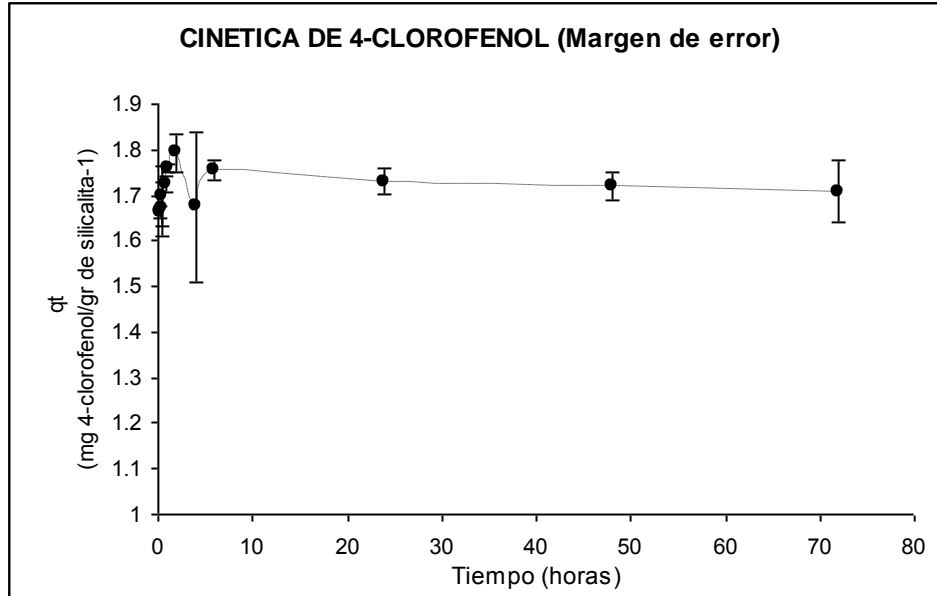
GRAFICAS DE ADSORCIÓN DE 4-CLOROFENOL.



Grafica 3.6 Cinética de adsorción de 4-clorofenol



Grafica 3.7 Promedio en cinética de adsorción de 4-clorofenol



Gráfica 3.8 Margen de error en las dos corridas experimentales.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se comprobó que la silicalita-1 también logró eliminar el 4-clorofenol.

Se observa que la adsorción se logra de manera rápida, en los primeros minutos de interacción. En la gráfica 3.7 podemos ver que a las 2 horas aproximadamente del contacto entre la silicalita-1 y el 4-clorofenol se alcanza un punto máximo de adsorción. Una vez alcanzado dicho punto, la cantidad que se adsorbe muestra un comportamiento ligeramente decreciente hasta estabilizarse y llegar al equilibrio.

Contaminante	Concentración inicial Co (ppm)	Concentración final (ppm)	mg adsorbidos / g de silicalita	% de remoción
4-clorofenol	20.1	2.35	1.77	88.3

Tabla 3.12 Capacidad de adsorción de 4-clorofenol por silicalita-1.

Los resultados de la tabla anterior muestran que la silicalita-1 tiene una buena capacidad de adsorción, pues con una concentración inicial de 20 ppm se eliminó el 88% de este contaminante. Además se logró adsorber 1.77 mg de 4-clorofenol por g de silicalita-1.

Al igual que la adsorción de Cd^{2+} es posible que se logre adsorber una mayor cantidad de 4-clorofenol por gramo de silicalita-1 si se parte de una solución más concentrada.

Además se observó una rápida velocidad de adsorción, esto debido a una fuerte interacción entre la superficie de la silicalita-1 y las moléculas de 4-clorofenol.

Se hizo también un ajuste del modelo de pseudo-segundo orden con los datos experimentales del sistema silicalita-4-clorofenol; se obtuvo un alto coeficiente de correlación ($r^2 = 0.99$), pero aun así es poco probable que el mecanismo de adsorción sea una quimisorción o un intercambio iónico como lo propone Ho en su estudio, ya que la ecuación de pseudo-segundo orden ha sido estudiada para explicar fenómenos de quimisorción e intercambio iónico en soluciones acuosas en las que intervienen cationes metálicos con carga $^{2+}$.

La silicalita-1, por ser una zeolita de naturaleza hidrofóbica tiene la capacidad de atraer hacia su superficie moléculas orgánicas y favorecer el fenómeno de adsorción física cuando se trata de este tipo de moléculas. Además el tamaño de poro reportado por los análisis de adsorción-desorción de Nitrógeno (*ver tabla 3.3*) indican que es de alrededor de 26 Å; siendo un diámetro de poro suficientemente grande para que las moléculas de 4-clorofenol interactúen superficialmente. Otra característica de la adsorción física es que el equilibrio de adsorción entre la superficie sólida y las moléculas que se adsorben se alcanza generalmente con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son mínimos.⁴ Por eso es muy probable que el mecanismo que se llevó a cabo sea una adsorción física, debido a la rapidez con que se alcanzó el equilibrio.

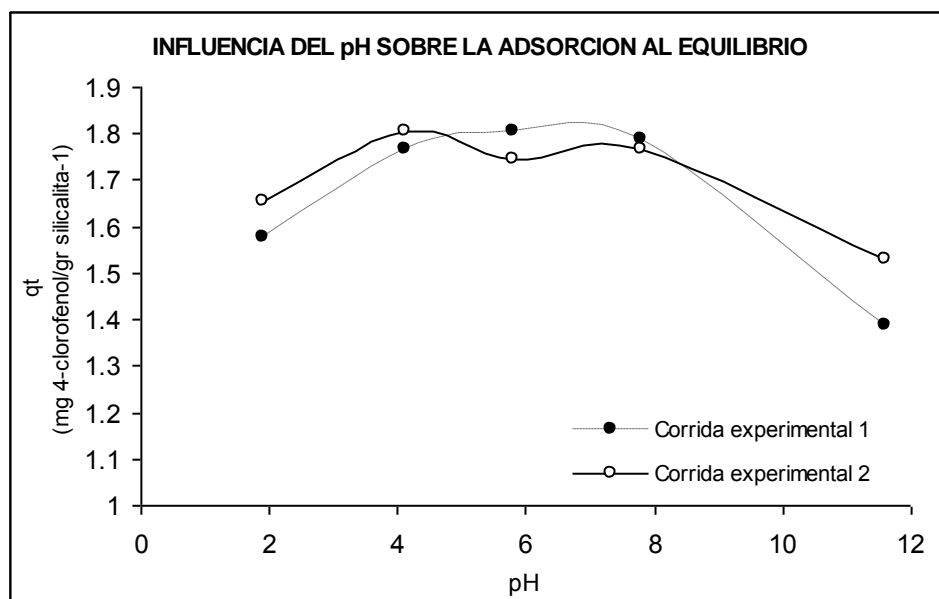
3.5.1 ADSORCION DE 4-CLOROFENOL A DIFERENTE pH.

En la *tabla 3.13* se muestran los efectos en la adsorción de 4-clorofenol por silicalita-1, debido a la variación de pH de las muestras. El tiempo de contacto fue de 72 horas con agitación constante. La concentración inicial fue de 20.1 ppm.

	Conc en 1 litro ppm	mg adsorbidos en 50 mg de silicalita	mg 4-clorofenol/ g silicalita	moles de 4-clorofenol/g silicalita (1×10^{-5})
pH1.9a	4.3699	0.0787855	1.57	1.225
pH1.9b	3.564	0.082815	1.65	1.287
pH4.1a	2.482	0.088225	1.76	1.372
pH4.1b	2.0618	0.090326	1.80	1.404
pH5.8a	2.093	0.09017	1.80	1.402
pH5.8b	2.6934	0.087168	1.74	1.355
pH7.8a	2.2278	0.089496	1.78	1.391
pH7.8b	2.4806	0.088232	1.76	1.372
pH11.6a	6.2496	0.069387	1.38<	1.079
pH11.6b	4.8471	0.0763995	1.52	1.188

Tabla 3.13 Efecto de la variación de pH en la adsorción de 4-clorofenol.

En la siguiente gráfica se muestra el comportamiento de la tabla anterior:



Gráfica 3.9 Influencia del pH sobre la adsorción al equilibrio de 4-clorofenol.

La influencia del pH en la adsorción del 4-clorofenol repercutió en menor medida sobre la cantidad removida al equilibrio en comparación con los resultados reportados para la adsorción de Cd^{2+} . La siguiente tabla muestra el porcentaje que se logró eliminar de 4-clorofenol a distinto pH:

pH	mg 4-clorofenol / g de silicalita-1	% de remoción
1.9	1.6	80.3
4.1	1.78	88.7
5.8	1.77	88.1
7.8	1.77	88.3
11.6	1.45	72.4

Tabla 3.14 Efecto del pH en la retención de 4-clorofenol.

En medio muy básico, se demostró que la adsorción tiende a disminuir, sin embargo sigue siendo alto el porcentaje de 4-clorofenol adsorbido. Recordando que una adsorción física es muy dependiente del área superficial, entonces, la independencia de la adsorción con la variación de pH en las soluciones refuerza la hipótesis de considerar la adsorción de 4-clorofenol como una adsorción física.

Un rango óptimo para la adsorción de 4-clorofenol por silicalita-1 se puede establecer desde un medio ligeramente ácido (pH 4) hasta uno ligeramente básico (pH 8) y el porcentaje de remoción permanece prácticamente constante, es decir, de alrededor del 88 %.

¹ Y.S Ho and G. Mckay, Application of kinetic models to the sorption of Copper (II) on to peat. Adsorption science & Technology, **vol 20** no. 8 (2002) 797-808.

² K.K. Singh, R. Rastogi and S.H. Hasan. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste "rice polish". **121** (2005) 51-58.

³ Y.S. Ho, J.C.Y. Ng and G. McKay, Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. Separation Science and Technology, **36(2)** (2001) 241-261.

⁴ Smith, J.M. "Ingeniería de la cinética química". Compañía Editorial Continental, 1986.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

Después de realizar este trabajo de investigación se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Se sintetizó la silicalita-1 a partir de la cascarilla de arroz.
2. Se determinó experimentalmente la eficiencia de la silicalita-1 para la remoción de los iones Cd^{2+} , la cual fue del 52% partiendo de una concentración inicial de 88 ppm y un pH de 5.7. El tiempo en el que se alcanzó el equilibrio de adsorción fue de 24 horas.
3. Se propone que el mecanismo de adsorción entre los iones Cd^{2+} y la silicalita-1 fue un intercambio iónico; ya que los grupos hidróxilo presentes en la estructura de la silicalita-1 poseen carga negativa que interactúan con los cationes metálicos de los iones Cd^{2+} .
4. Para el contaminante 4-clorofenol la silicalita-1 logró remover el 88% de una concentración inicial de 20 ppm a un pH de 5.8. El tiempo con el que se alcanzó el equilibrio fue muy rápido, pues a los primeros 20 minutos de contacto prácticamente la cantidad removida se mantuvo constante.
5. Para el 4-clorofenol es muy probable que el mecanismo de interacción haya sido una adsorción física, ya que la silicalita-1 posee la propiedad de adsorber moléculas orgánicas.
6. Cuando se alcanza el equilibrio de adsorción la zeolita logró retener 4.6 mg de Cd^{2+} por gramo de silicalita-1. Para el 4-clorofenol la cantidad retenida fue de 1.77 mg por gramo de silicalita-1.
7. El pH tiene gran influencia en la adsorción de los iones Cd^{2+} , se observó que a un pH menor a 5 la cantidad de iones removidos disminuye, llegando a ser de solo el 25% cuando el pH es de 3.

8. Para la adsorción de 4-clorofenol la variación del pH no influye en la cantidad removida al equilibrio. Se observó que en un rango de pH de 4 a 8 se elimina cerca del 88% del 4-clorofenol.

PUNTOS A TOMAR EN CUENTA PARA UN TRABAJO A FUTURO.

1. De acuerdo a los artículos consultados, se puede asegurar que incrementando la concentración inicial en las soluciones patrón de ambos contaminantes implicaría una mayor cantidad retenida al equilibrio por medio de la silicalita-1.
2. Para demostrar esto se deben realizar experimentos en los que se varié la concentración inicial, así como la temperatura, la velocidad de agitación, la cantidad de adsorbente, etc. con el fin de incrementar el poder de remoción de la silicalita-1.
3. Así mismo se deben estudiar otros modelos cinéticos y emplear más técnicas de laboratorio para entender mejor el mecanismo de adsorción que se da entre la silicalita-1 y estos dos contaminantes.

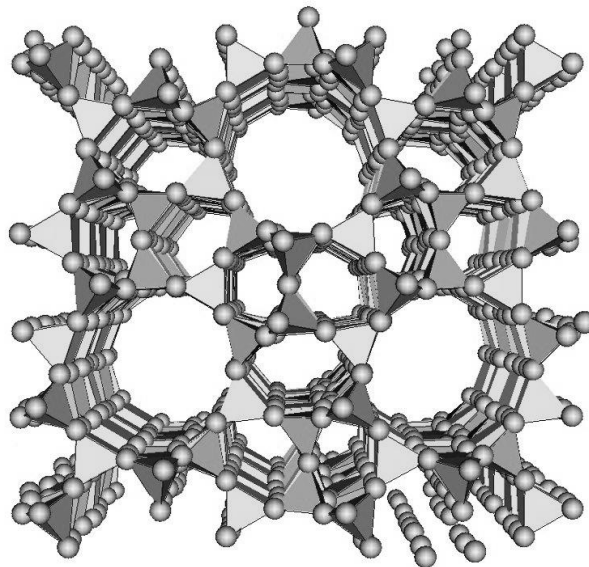
ANEXO 1.

ZEOLITAS.

Las zeolitas son una familia de minerales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 ángstrom.

También se dice, que una zeolita es un mineral aluminosilicato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el cambio iónico y la deshidratación reversible.

Las zeolitas están compuestas por aluminio, silicio, sodio, hidrógeno, y oxígeno. La estructura cristalina está basada en estructuras SiO_4 en forma tetraédrica con sus cuatro oxígenos compartidos con los tetraedros adyacentes. En la figura de abajo se aprecian los tetraedros unidos por oxígenos que son representados por pequeños puntos



Las propiedades físicas proveen aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas. Entre las principales propiedades de las zeolitas están las siguientes:

1. Alto grado de hidratación.
2. Baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratado.
3. La estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata.
4. Las propiedades de intercambio del catión.
5. Presenta canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados.
6. Tiene propiedades catalíticas.

Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, que son materiales que pueden absorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas, ya que también el carbón activado, las arcillas activadas, la alúmina en polvo, y la sílice en gel se consideran como tamices moleculares.¹

ANEXO 2.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL CADMIO (Cd)²

El cadmio es un elemento relativamente raro en la corteza terrestre. Se presenta asociado con minerales de zinc y plomo y pueden encontrarse trazas en algunos carbones minerales y en el petróleo. El cadmio es un metal pesado, dúctil, de color blanco plateado.

Formula química: Cd

Numero atómico: 48

No de CAS (Chemical Abstract Service): 7440-43-9

Peso molecular: 112.41 g/mol

Densidad relativa: 8.65

Punto de fusión: 320.9 °C

Punto de ebullición: 767 °C

Distribución electrónica: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}4p^6, 5s^2, 4d^{10}$

Radio atómico: 1.54 Å

Radio covalente: 1.58 Å

Radio iónico: 0.97 Å

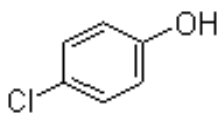
Volumen atómico 13.1 cm³/mol

ANEXO 3.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL 4-CLOROFENOL.²

Denominación química: *p*-clorofenol

Fórmula química: $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$



No. de CAS: 106-48-9

Color/forma: cristales con forma de aguja y color blanco o amarillento; cristales rosas.

Punto de ebullición: 217 °C a 1 atm.

Punto de fusión: 43 °C

Peso molecular: 128.6 g/mol

Solubilidad en agua: muy soluble

Densidad relativa: 1.22

Densidad relativa del vapor: 4.43

Presión de vapor: 13 Pa.

Riesgos físicos y químicos: el vapor es más pesado que el aire. El 4-clorofenol se descompone al calentarse liberando humos tóxicos y corrosivos (ácido clorhídrico, cloro). Reacciona con oxidantes.

ANEXO 4

CALCULO PARA DETERMINAR LA CANTIDAD DE Cd²⁺ ADSORBIDO POR SILICALITA-1.

Para calcular el Cd²⁺ que se logró fijar en la silicalita-1 se procede de la siguiente manera. Ejemplo:

Si la concentración final que determinó el equipo de adsorción atómica fue de por ejemplo 1.2673 ppm, entonces, como se diluyó a 50 ml, ahora, para conocer su concentración real se multiplica por 50:

$$(1.2673) (50) = 63.365 \quad (1)$$

63.365 representa las ppm o mg/l que quedan después de la adsorción.

Después se calcula la concentración en 5 ml, pues ésta es la cantidad de solución que se usó para la adsorción:

Si en 1000 ml hay 63.365 ppm, ¿Cuántas ppm hay en 5 ml?

$$(5 \times 63.365) / (1000) = 0.316825 \text{ mg/l ó ppm} \quad (2)$$

De acuerdo con el análisis en el equipo de adsorción atómica, la solución patrón contenía 1.7679 ppm antes de la adsorción, es decir, $(1.7679) \times (50) = 88.4$ ppm, que es la concentración inicial; por lo que la concentración en 5 ml de la solución patrón es:

$$(5 \times 88.4) / (1000) = 0.442 \text{ ppm.} \quad (3)$$

Restando la concentración inicial (0.442 ppm) a la concentración final (0.316825 ppm) de la muestra, tenemos los miligramos absorbidos de Cd^{2+} por los 50 mg de silicalita-1:

$$0.442 \text{ ppm} - 0.316825 \text{ ppm} = 0.125175 \text{ ppm} \quad (4)$$

Si en 50 mg de silicalita-1 se retuvieron 0.125175 mg de Cd^{2+} , ¿Cuántos mg son retenidos en 1000 mg (1 g) de material?

$$(1000 \times 0.125175) / (50) = 2.5 \text{ mg} \quad (5)$$

Por lo tanto 2.5 mg de Cd son absorbidos por 1 g de silicalita-1, en este caso a los 10 minutos de agitación.

CALCULO PARA DETERMINAR LA CANTIDAD DE 4-CLOROFENOL ADSORBIDO POR SILICALITA-1.

Para calcular el 4-clorofenol que adsorbió la silicalita-1 se procede de la misma manera que el cálculo descrito en este anexo para el Cd^{2+} , con la diferencia que se omite la operación (1), ya que para el 4-clorofenol no se hicieron diluciones 1 a 50, y por lo tanto la concentración real se obtiene de manera directa del equipo de adsorción atómica Ultra Violeta Visible (UV Visible).

ANEXO 5.

AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES POR MEDIO DEL MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN.

Para determinar las constantes de la ecuación de pseudo-segundo orden es necesario emplear la ecuación en su forma lineal. Graficando t/q_t contra t se puede obtener una recta.

Recordando que la ecuación general de pseudo-segundo orden es:

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt}$$

Dicha expresión en su forma lineal es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

La ecuación de la recta es:

$$y = c + mx$$

por lo tanto $m = \frac{1}{q_e}$ y $c = \frac{1}{kq_e^2}$

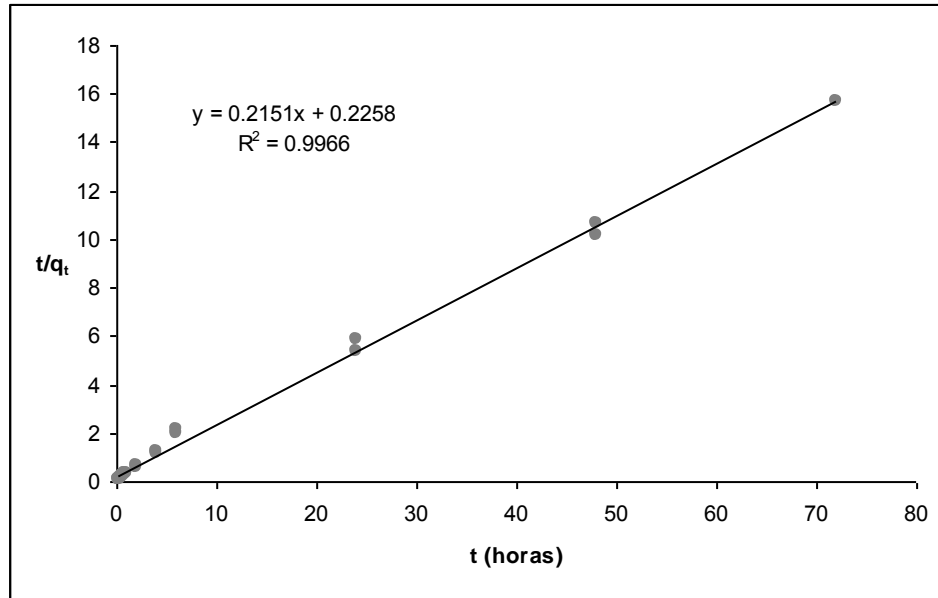
Con la gráfica se va a obtener la ecuación de la recta y los valores de la pendiente y la ordenada al origen, y con estos valores es posible despejar las constantes h , q_e y k . También se puede calcular el valor del coeficiente de correlación r^2 y con ello se comprobará si los datos de la cinética de la adsorción de cadmio y se ajusta al modelo de pseudo-segundo orden.

AJUSTE DEL MODELO PARA LA CINETICA DE ADSORCIÓN DE CADMIO.

Datos de la curva de equilibrio en la adsorción de cadmio.

t (horas)	q_t (mg de Cd / g de material)	t/q_t
0.166	2.503	0.0664
0.166	2.5815	0.06434109
0.33	2.5525	0.12941176
0.33	3.027	0.10927152
0.5	1.981	0.25252525
0.5	2.7135	0.18450185
0.75	2.3945	0.27615063
0.75	1.905	0.34736842
1	3.145	0.31847134
1	3.268	0.30674847
2	2.8515	0.70175439
2	3.553	0.56338028
4	3.3855	1.18343195
4	3.29	1.21580547
6	2.7615	2.17391304
6	3.0655	1.96078431
24	4.099	5.86797066
24	4.5025	5.33333333
48	4.496	10.6904232
48	4.732	10.1479915
72	4.6045	15.6521739

Con dichos valores se realiza la siguiente grafica de t/q_t contra t



Ecuación de pseudo-segundo orden en forma lineal para los datos experimentales de la adsorción de Cd²⁺.

De acuerdo a los datos del ajuste de la recta, el valor de la pendiente es $m=0.2151$ y la constante $c=0.2258$:

Si $q_e = \frac{1}{m}$ entonces $q_e = 4.65 \text{ mg/g}$

Si $k = \frac{1}{cq_e^2}$ entonces $k = 0.2048$

Si $h = kq_e^2$ entonces $h = 4.42 \text{ mg/g}$

El valor del coeficiente de correlación $r^2 = 0.9966 \approx 1$, por lo que se deduce que los datos experimentales si se ajustan al modelo de pseudo- segundo orden. Con los valores de las constantes es posible utilizar la expresión de pseudo-segundo orden y obtener la gráfica de equilibrio ajustada mediante dicha ecuación a cualquier fracción de tiempo por medio de dicha ecuación:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k t}$$

Se sustituyeron los valores de las constantes y se propusieron valores de t desde los 10 minutos hasta las 72 horas, tiempo en que la adsorción de cadmio, de acuerdo a los experimentos, alcanza el equilibrio.

¹ Auerbach Scout, Carrado Kathleen. "Handbook of zeolite science and technology" Marcel Dekker Inc. 2003

² Perry, Robert H. "Manual del ingeniero químico". 4ª ed. Vol I. Mc Graw Hill 2003