

## Comunicación Corta

# **PARÁMETROS CINÉTICO-TERMODINÁMICOS DE LA ADSORCIÓN DE IONES Pb (II) MEDIANTE UN SÓLIDO ZEOLÍTICO SINTÉTICO**

## **KINETIC-THERMODYNAMIC PARAMETERS OF Pb (II) ION ADSORPTION THROUGH A SYNTHETIC ZEOLITHIC SOLID**

Julio Omar Prieto García <sup>1\*</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9279-4412>  
Alfredo E. Curbelo Sánchez <sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0002-9955-0437>  
Pedro Cesar Quero Jiménez <sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6145-416x>  
Omar Casanova Álvarez <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0003-2653-8856>  
Mixary Enríquez García <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0644-1160>

<sup>1</sup> Departamento Licenciatura en Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

<sup>3</sup> Ronera Central Agustín Díaz Mena. Corporación Cuba Ron S.A. Calle 2da, CAI George Washington. Santo Domingo, Villa Clara, Cuba.

Recibido: Septiembre 4, 2021; Revisado: Octubre 1º, 2021; Aceptado: Noviembre 10, 2021

## **RESUMEN**

### **Introducción:**

El material sólido obtenido a partir de un ataque hidrotermal básico sobre zeolita natural permite obtener un adsorbente para el ion  $Pb^{2+}_{(ac)}$ .

### **Objetivo:**

Determinar los parámetros cinético-termodinámicos que rigen la adsorción de iones plomo (II) en una zeolita artificial.

### **Materiales y Métodos:**

Las concentraciones de las soluciones de plomo (II) son determinadas por Espectroscopía de Absorción Atómica. Estas son usadas para los estudios cinéticos y difusionales a las temperaturas de 298 K y 323 K.

### **Resultados y Discusión:**

La energía de activación del proceso es 15,70 kJ/mol. Los coeficientes de difusión son bajos. Dados los valores de la energía libre, entropía y entalpía el proceso ocurre a



Este es un artículo de acceso abierto bajo una Licencia *Creative Commons* Atribución-No Comercial 4.0 Internacional, lo que permite copiar, distribuir, exhibir y representar la obra y hacer obras derivadas para fines no comerciales.

\* Autor para la correspondencia: Julio O. Prieto, E-mail: [omarpg@uclv.edu.cu](mailto:omarpg@uclv.edu.cu)



cualquier temperatura.

**Conclusiones:**

Los mecanismos cinéticos responden a una adsorción de pseudoprimer orden y prevalece una difusión en la película de líquido.

**Palabras clave:** adsorción; cinética; ion plúmbico; síntesis hidrotermal básica.

**ABSTRACT**

**Introduction:**

The solid material obtained from a basic hydrothermal attack on natural zeolite makes it possible to obtain an adsorbent for the  $Pb^{2+}$  ion (ac).

**Objective:**

To determine the kinetic-thermodynamic parameters that governs the adsorption of lead (II) ions in an artificial zeolite.

**Materials and Methods:**

Lead (II) solutions concentrations are determined by Atomic Absorption Spectroscopy. They are used for kinetic and diffusive studies at temperatures of 298 K and 323 K.

**Results and Discussion:**

The process activation energy is 15.70 kJ/mol. The diffusion coefficients are low. Given the values of free energy, entropy and enthalpy, the process occurs at any temperature.

**Conclusions:**

The kinetic mechanisms respond to pseudo-first-order adsorption and diffusion prevails in the liquid film.

**Keywords:** adsorption; kinetics; lead ion; basic hydrothermal synthesis.

## 1. INTRODUCCIÓN

El plomo (Pb) es un metal carente de valor biológico, es decir, no es requerido para el funcionamiento normal de los seres vivos. Debido a su tamaño y carga, el plomo puede substituir al calcio ( $Pb^{2+}$ : 0,84 Å;  $Ca^{2+}$ : 0,99 Å), y además de manera preferente, su sitio de acumulación, es en los tejidos óseos. Esta situación es particularmente alarmante en los niños, ya que debido a su crecimiento incorporan altas cantidades de calcio. Altas dosis de calcio hacen que el plomo sea “removido” de los tejidos óseos, y que pase a incorporarse al torrente sanguíneo. Una vez ahí puede inducir nefrotoxicidad, neurotoxicidad, e hipertensión. Niveles de plomo en sangre de 0,48 µg/l pueden inducir en los niños: daño durante el desarrollo de los órganos del feto, daño en el sistema nervioso central, reducción de las habilidades mentales e iniciación de desórdenes del comportamiento, daño en las funciones del calcio (anteriormente mencionado).

A su vez, niveles del orden de 1,2 µg/l pueden inducir a descenso del coeficiente intelectual, problemas de desarrollo cognitivo y del comportamiento, déficits neurológicos que pueden persistir hasta la adolescencia, elevación de los umbrales auditivos, peso reducido en recién nacidos y desarrollo cognitivo temprano anormal Goyer (1990), Mudipalli (2007), (Boskabady et al., 2018).

En adultos que trabajan en ambientes expuestos a la contaminación con plomo, el metal

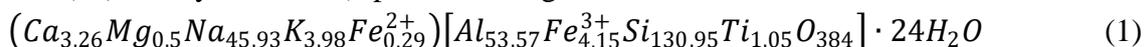
puede acumularse en los huesos, donde su vida media es superior a los 20 años. La osteoporosis, embarazo, o enfermedades crónicas pueden hacer que el plomo se incorpore más rápidamente a la sangre. Los problemas relacionados con la sobreexposición al plomo en adultos incluyen: daño en los riñones, daño en el tracto gastrointestinal, daño en el sistema reproductor, daño en los órganos productores de sangre, daños neurológicos y abortos (Departamento de Salud y servicios humanos de EEUU, 2004), (Barbosa et al., 2005).

Dado el problema que induce el Pb en la salud de las personas es de gran interés el empleo y desarrollo de diversos materiales de bajo costo para su remoción. Varios materiales han sido utilizados en la adsorción de iones Pb (II), donde se puede encontrar; el coco (Sekar et al., 2004), materiales piroquizados (Nzediegwu et al., 2021) así como el uso de bioadsorbentes (Larena y col., 2008), (Tejada y col., 2015). Además, se destaca el uso de zeolitas naturales dado su estructura microporosa que le confiere propiedades adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico debido al desequilibrio de cargas que es función de la relación Silicio y Aluminio.

Un producto hidrotermal básico de base silícica es un material que, comparado con la zeolita natural, presenta mayor superficie específica, compresibilidad, porosidad y tortuosidad. Lo anterior condiciona una mayor adsorción de algunos iones metálicos, como es el caso del ion mercurio Hg (II) y el Pb (II) ya citado en este artículo. Es importante señalar que la síntesis es un proceso estandarizado que permite obtener un producto que desde el punto de vista industrial es estable. Por ello este trabajo tiene como objetivo, determinar los parámetros cinético-termodinámicos que rigen la adsorción de iones plomo (II) en una zeolita artificial.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

El producto hidrotermal básico, fue obtenido a partir de la zeolita natural del yacimiento Tasajeras de la Provincia de Villa Clara, Cuba, situado a 22,35°N, -80,07°O y 105 metros. Se trabajó a determinadas condiciones de pH, al emplear hidróxido de sodio, temperatura, tiempo de síntesis y relación sólido/agua, López (1988), (Giannetto y col., 2000), (Prieto y col., 2021), presenta la siguiente fórmula:



### ***2.1. Técnicas empleadas en la caracterización parcial del adsorbente***

Se determinaron una serie de parámetros físicos como densidad picnométrica, aparente, aparente por aprisionamiento, compresibilidad, porosidad, velocidad de flujo, tortuosidad y superficie específica (Prieto y Lestayo, 2017), (Iraizos y col., 1987).

Además, se determinaron los contenidos de los elementos en forma de óxidos, según normas cubanas referidas a técnicas analíticas de la Empresa Geominera del Centro.

Para el análisis térmico se utiliza un analizador termogravimétrico: TGA Q 5000 de la firma TA Instruments, termopares Pt (Pt / Rh), crisoles de cerámica, como referencia (atmósfera estática) crisol vacío. TG=100mg, ATD = 250  $\mu$ V, velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La temperatura de trabajo es de 1000°C y la masa de la muestra 100 mg.

Para el análisis por espectrofotometría infrarroja se utilizó el equipo FTIR Bruker

Vector 22 con software OPUS equipado con una celda de temperatura Eurotherm. Las muestras se hicieron según el método de discos de KBr, puro para espectroscopía, a una dilución del 1% de la muestra en el KBr. Se empleó una bomba de vacío durante la confección del disco para minimizar la influencia de factores ambientales. Se realizó un blanco con KBr para corregir la influencia de dichos factores.

## 2.2. Estudio cinético

Se preparó una disolución acuosa de 3996,49 mg/L del ion  $Pb^{2+}$ . De esta se toman 500 mL y se le añaden 1g de producto hidrotermal básico pulverizado. Posteriormente, se tomaron alícuotas de 5mL en intervalos de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 180, 240 y 300 minutos a las temperaturas de 298 y 323 K y se determinó la concentración de iones mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). Se realizaron cinco réplicas por cada punto cinético obtenido. A ese conjunto de puntos se le determinaron algunos parámetros estadísticos que describen las características de las curvas cinéticas como mediana, media, desviación estándar del gráfico inclusiva, asimetría gráfica inclusiva y la curtosis, (Spiegel, 1977).

## 2.3. Modelos cinéticos/difusivos y termodinámica del proceso

Los modelos cinéticos y difusivos evaluados fueron los modelos de seudoprimer orden (SPO), seudosegundo orden (SSO), Elovich (ME), difusión intrapartícula (DI), difusión en los poros según Bangham (MB), difusión en la película líquida (DPL) y la difusividad efectiva (DE).

Además, se determinó la energía de activación ( $E_a$ ) del sistema heterogéneo, la variación de entropía ( $\Delta S$ ) y entalpía ( $\Delta H$ ) “aparentes” del complejo activado involucrado en el proceso adsorptivo siguiendo la metodología empleada en Kittel (1995), (Fu y Wang, 2011), (Prieto y Lestayo, 2017).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un análisis breve de los resultados de la zeolita sintética mostró los siguientes resultados. En la Tabla 1 se destacan los parámetros físicos descritos en la sección 2.1. Se aprecia que el material presenta una superficie específica relativamente pequeña, en cambio su porosidad es elevada. Los valores de densidades son normales, dentro de los silicatos tridimensionales (Klaus y col., 1970).

**Tabla 1.** Parámetros físicos del adsorbente

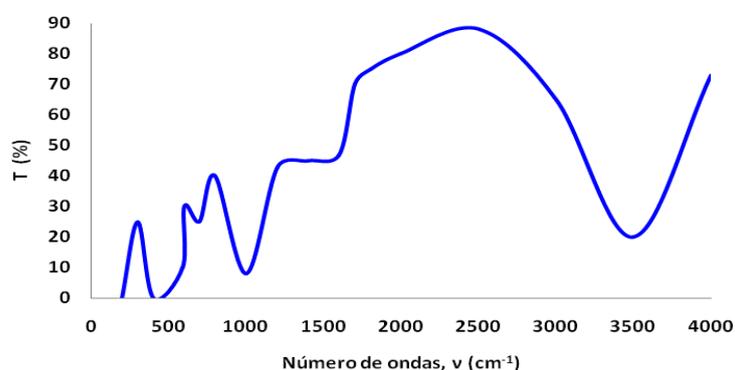
<i>Parámetros</i>	<i>Término</i>	<i>PHB</i>	<i>Unidades</i>
Densidad real	(dr)	2,38	$g/cm^3$
Densidad aparente	(da)	0,56	$g/cm^3$
Densidad aparente por aprisionamiento	(dapa)	0,78	$g/cm^3$
Tortuosidad	(T)	1,22	-
Porosidad	(P)	59,02	%
Compresibilidad	(C)	33,33	%
Velocidad de flujo	(Vf)	1,52	$g/(cm^2 \cdot s)$

Superficie específica	Se	39,8	m <sup>2</sup> /g
Factor de forma	-	0,5	-

La Tabla 2 muestra las oscilaciones propias de silicatos y la Figura 1 el análisis FTIR realizado a la zeolita sintética.

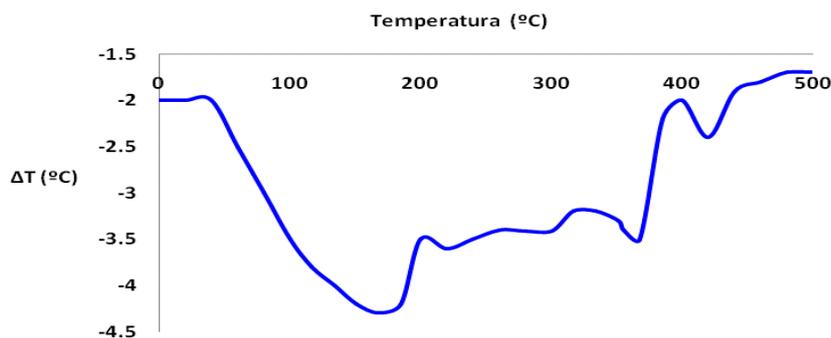
**Tabla 2.** Bandas del espectro FTIR

Oscilaciones	cm <sup>-1</sup>		
	Si-O-Al	1140-940	670
Si-O---Me	760	420	370
Si-O	1150	1050	
H <sub>2</sub> O	1640	3450	



**Figura 1.** Espectro FTIR de la zeolita sintética

En cuanto al Análisis Térmico Diferencial se observa el termograma en la Figura 2. Se aprecian picos endotérmicos en las regiones de 80°C a 230°C que responden al agua de adsorción superficial y agua asociada a las cavidades y canales en su estructura exterior, 340°C a 400°C que refleja diferencias energéticas de las moléculas de agua que están en los canales y por último 450°C correspondiente al agua estructural.



**Figura 2.** Termograma correspondiente a la zeolita sintética

Los resultados del análisis químico del producto hidrotérmico básico reportados por la Empresa Geomina del Centro se muestran en la Tabla 3. Se aprecia un alto porcentaje de SiO<sub>2</sub>, así como de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es de destacar las pérdidas por ignición (PPI). Se aprecia la presencia de altos valores porcentuales de sílice, seguido de alúmina y óxido de hierro (III), siendo este último influyente en la coloración de la muestra. El óxido de calcio es

mayor que el de potasio, pero no al de sodio. Se tienen también bajos porcentuales de óxido de titanio. La relación entre las proporciones de Si/Al obtenida es de 2,47, superior a la analcima (Si/Al = 2,35) y natrolita (Si/Al = 1,77) (Klaus y col., 1970), pero inferior a la mordenita natural y sintética (Si/Al  $\geq$  5) (Giannetto y col., 2000).

**Tabla 3.** Contenidos de elementos expresados en óxidos del producto sintético

Óxidos	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	PPI
%	0,82	46,28	18,71	2,08	0,28	3,96	9,71	1,08	0,09	0,17	16,84

A continuación, en la Tabla 4 se señalan los resultados de los modelos cinéticos y difusivos estudiados.

**Tabla 4.** Coeficientes de determinación para cada modelo aplicado a 298 K y 323 K

Modelo	R <sup>2</sup> (303 K)	R <sup>2</sup> (313 K)
SPO	0,999	1
SSO	0,980	0,977
ME	0,921	0,937
DI	0,650	0,932
DPL	0,998	1
MB	0,908	0,922
DE	0,990	1

A 298 K se obtuvo que la concentración de equilibrio C<sub>e</sub> es 2710 mg/L y el valor de la capacidad de adsorción q<sub>e</sub> es 643,25 mg/g. Los valores para 323 K son 2820 mg/L y capacidad de adsorción de 580,25 mg/g. Establecido lo anterior, se determinó  $\Delta G_{298} = +3,57$  kJ/mol y  $\Delta G_{323} = +4,26$  kJ/mol. Por lo que se establecen los valores de  $\Delta H = -4,66$  kJ/mol y  $\Delta S = -0,028$  kJ/(mol·K). Los valores obtenidos permiten afirmar que el proceso es espontáneo a bajas temperaturas.

A ambas temperaturas el modelo que mejor ajusta al proceso de adsorción es el de pseudoprimer orden con valores de la constante “aparente” de velocidad de adsorción de  $k_{298} = 1,697$  min<sup>-1</sup> y  $k_{323} = 1,599$  min<sup>-1</sup>, con un tamaño de grano de 0,2 mm de diámetro. Lo anterior conduce a que el sistema tiene energía de activación E<sub>a</sub> de 15,70 kJ/mol, lo que refrenda un proceso físico de adsorción.

Los coeficientes de difusión dan los valores  $D_{298} = 4,28 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s y  $D_{323} = 5,14 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s. Lo anterior conduce a un valor de energía de activación de la difusión Q = 5,54 kJ/mol. Este valor refleja una relativa alta energía de activación del proceso difusivo. El bajo diferencial de potencial químico de 2,46 J/mol, condiciona la baja adsorción a 298 K (32,19 %) y 323 K (29,44%).

Un estudio similar realizado previamente por (Prieto y col., 2020) para la adsorción de Pb (II) en serrín de pino muestra los siguientes resultados: el modelo de pseudoprimer refleja el proceso adsorptivo para las temperaturas de 298 K y 333 K con una energía de activación de 5,07 kJ/mol que refleja un proceso físico de adsorción. Los valores de  $\Delta H = -19,40$  kJ/mol y  $\Delta S = -0,04$  kJ/(mol·K) refleja un proceso exotérmico, donde se disminuye la aleatoriedad del proceso. Los coeficientes de difusión corresponden a

valores del orden de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. Al realizar una comparación se aprecia que la cinética de ambos responde a un SPO, pero la Ea en la zeolita sintética es mayor que en el serrín. El coeficiente de difusión en el serrín es mayor que en el producto sintético, lo cual puede ser debido a una mayor tortuosidad del serrín (Prieto y col., 2020).

#### **4. CONCLUSIONES**

1. El producto hidrotermal básico es un adsorbente de moderadas capacidades adsorptivas de iones Pb<sup>2+</sup> en solución acuosa a 298 K (32,19 %) y 323 K (29,44%).
2. El proceso de adsorción desde el punto de vista cinético es de pseudoprimer orden, con una difusividad preferencial en la película de líquido
3. El proceso de adsorción de iones Pb<sup>2+</sup> ocurre con valores positivos de la variación de energía libre y negativos para la variación de entalpía y entropía, lo que condiciona que pueda ocurrir a bajas temperaturas.
4. Los valores de la difusividad eficaz a las dos temperaturas de trabajo son del orden de  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, lo que refrenda una baja difusividad en comparación con otros iones en este adsorbente. La energía de activación del proceso difusivo constituye un 35,29% de la energía de activación total.

#### **REFERENCIAS**

- Barbosa, F., Tanus-Santos, J.E., Gerlach, R.F., & Parsons, P.J., A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: advantages, limitations, and future needs., *Environmental health perspectives*, Vol. 113, No. 12, 2005, pp. 1669-1674.
- Boskabady, M., Marefati, N., Farkhondeh, T., Shakeri, F., Farshbaf, A., & Boskabady, M.H., The effect of environmental lead exposure on human health and the contribution of inflammatory mechanisms, a review., *Environment International*. Vol.120, No. 5, 2018, pp. 404-420. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30125858/>
- Departamento de Salud y servicios humanos de EEUU., *Reseña toxicológica del plomo.*, Atlanta G.A., Servicios de Salud Pública, Agencia para sustancias tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2004.
- Fu, F., & Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review., *Journal Environmental Management*, Vol. 92, 2011, pp. 407-418.
- Giannetto, G., Montes, A., y Rodríguez, G., *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales.*, Segunda Edición. Capítulo 3: Síntesis de zeolitas, Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, 2000, pp. 48-131
- Goyer, R.A., Lead toxicity: from overt to subclinical to subtle health effects., *Environmental Health Perspectives*, Vol. 86, 1990, pp. 177-181.
- Iraizos, A.B., Bilbao, O. y Barrios, M.A., *Manual de prácticas de laboratorio de tecnología farmacéutica.*, Parte II, La Habana, Ediciones ENPES, 1987, pp. 98-111,
- Kittel, C., *Introducción a la Física del Estado Sólido.*, Tercera Edición, Editorial Reverte, Barcelona, 1995, pp. 62-84.
- Klaus, H.K., Hunt, W.F., y Ramsdell, L.S., *Mineralogía.*, Editorial Instituto del Libro, La Habana, 1970, pp. 402-643.
- Larena, C., Andrago, D., e Inga, P., *Estudio isotérmico de bioadsorción de plomo en*

- agua utilizando residuos vegetales. Revista La Granja. Revista de Ciencias de la Vida, Vol. 8, No 2, 2008, pp. 3-8.
- López, R., Diseño estadístico de experimentos., Editorial Científico-Técnica, La Habana 1988, pp. 118-143.
- Mudipalli, A., Lead hepatotoxicity & potential health effects., Indian Journal of Medical Research, Vol. 126, No. 6, 2007, pp. 518-519
- Nzediegwu, C., Naeth, M.A., & Chang, S.X., Lead (II) adsorption on microwave-pyrolyzed biochars and hydrochars depends on feedstock type and production temperature., Journal of Hazardous Materials, Vol. 412, 2021, pp. 125-255. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33550128/>
- Prieto, J.O., y Lestayo, J.A. Adsorción de colorantes en adsorbentes de base silícica. Capítulos I y II. Editorial Académica Española, 2017, pp. 39-61.
- Prieto, J.O., Pérez A., Curbelo, A., y Enríquez, M., Estudio cinético de la adsorción de iones Níquel (II) en Serrín de Cedro (*Cedrela Odorata*)., Centro Azúcar, Vol. 47, No. 4, 2020, pp. 57-68. [http://centroazucar.uclv.edu.cu/index.php/centro\\_azucar/article/view/631](http://centroazucar.uclv.edu.cu/index.php/centro_azucar/article/view/631)
- Prieto, J.O., Quintana, R., Albornas, Y., Quero, P.C., García, M., y Mollineda, A., Producto hidrotermal de base silícica como adsorbente de iones mercurio (II)., IX Convención de Ciencias de la Tierra, VIII Simposio de Minería y Metalurgia, La Habana, Abril, 2021.
- Sekar, M., Sakthi, V., & Rengaraj, S., Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell., Journal of colloid and interface science, Vol. 279, No. 2, 2004, pp. 307-313.
- Spiegel, M.R., Teoría y problemas de Estadística., Editorial Pueblo y Educación, La Habana 1977, pp. 45-121.
- Tejada, C., Villaboba, A., y Núñez, J., Uso de biomasa para la adsorción de plomo, níquel, mercurio y cromo., Ingenium, Vol. 9, No. 24, 2015, pp. 41-51. <https://repository.usc.edu.co/handle/20.500.12421/774>

## **CONFLICTO DE INTERÉS**

Los autores declaran que no existen conflictos de interés.

## **CONTRIBUCIONES DE LOS AUTORES**

- Dr.C. Julio Omar Prieto García. Realizó la concepción teórica, experimental y escritura original.
- Dr.C. Alfredo E. Curbelo Sánchez. Se le consultaron los aspectos abordados.
- M.Sc. Pedro Cesar Quero Jiménez. Colaboró con el análisis de los resultados.
- Lic. Omar Casanova Álvarez. Colaboró con la búsqueda bibliográfica.
- Tecn. Mixary Enríquez García. Participó en la parte experimental.