

# SIMPOSIO INTERNACIONAL DE QUÍMICA 2019

## VII CONFERENCIA “CIENCIAS QUÍMICAS”

### ESTUDIO CINÉTICO DE LA SORCIÓN DE IONES COBALTO (II) EN ZEOLITA DE LA REGIÓN DE TASAJERA, VILLA CLARA, CUBA

### *KINETIC STUDY OF COBALT ION SORPTION IN ZEOLITE FROM THE REGION OF TASAJERA, VILLA CLARA, CUBA*

---

<sup>1</sup> Departamento Licenciatura en Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5  $\frac{1}{2}$ , Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

<sup>2</sup> Centro de Investigaciones Agropecuarias (CIAP). Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas. Carretera a Camajuaní km 5  $\frac{1}{2}$ , Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

---

#### **Resumen**

En la investigación se exponen los resultados del estudio cinético de la adsorción de los iones cobalto (II) en zeolita del yacimiento Tasajera, provincia de Villa Clara, República de Cuba. Se determina que la adsorción se ajusta a un modelo cinético de pseudosegundo orden. El estudio evidencia la difusión intrapartícula y en la película de líquido a las diferentes temperaturas trabajadas. La baja energía de activación del proceso de adsorción justifica la facilidad con que se adsorbe el ion hidronio. Los escasos niveles energéticos del calor isostérico involucrado demuestra una heterogeneidad energética superficial exigua. El proceso de activación conlleva a una liberación de energía.

**Palabras clave:** zeolita, cobalto, adsorción, modelo cinético.

#### **Abstract**

*The results of kinetic study of the adsorption of cobalt (II) ions in zeolite from the Tasajera deposit, Villa Clara province, Republic of Cuba, are presented in the investigation. It is determined that the adsorption is adjusted to a pseudo-order kinetic model. The study shows the intraparticle diffusion and the liquid film at the different temperatures worked. The low activation energy of the adsorption process justifies the ease with which the hydronium ion is adsorbed. The low energy levels of the isosteric heat involved demonstrate a subtle surface energy heterogeneity. The activation process leads to a release of energy.*

**Keywords:** zeolite, cobalt, adsorption, kinetic model.

# 1. Introducción

Las zeolitas son minerales porosos, aluminosilicatos en su mayor parte, de las cuales se destaca su propiedad de hidratarse y deshidratarse reversiblemente, lo que ha hecho posible su utilización en tan diversos y distintos campos.

Uno de los campos más estudiados es la remoción de componentes de materiales de distintos tipos, principalmente de medios acuosos; la remoción de metales pesados es un ejemplo de ello.

Sería conveniente conocer las características que potenciarían su uso, por lo que nuestro objetivo fue determinar los parámetros químico - físicos que describen la cinética de adsorción de iones cobalto (II) en el sistema heterogéneo de solución de iones - zeolita en condiciones estáticas; además se realizan otros estudios complementarios que caracterizan parcialmente al material zeolítico.

## 2. Metodología

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

Se determinan una serie de parámetros físicos como densidad picnométrica, aparente, aparente por aprisionamiento, compresibilidad, porosidad, velocidad de flujo, tortuosidad y superficie específica. Además, se determinan los contenidos de los elementos en forma de óxidos, todo esto a partir de una muestra zeolítica que se trituró hasta una granulometría de 1 mm aproximadamente.

El análisis de difracción de Rayos X se realiza con el equipo D8 Advance de la firma Bruker que presenta las siguientes condiciones: Geometría Bragg - Brentano ( $\theta - 2\theta$ ), línea  $K\alpha$  del Cu (1.54183 Å), filtro de Ni, la potencia de la fuente de rayos X es de 2 400 W, amperaje de la fuente de rayos X de 40 mA, voltaje de la fuente de rayos X: 30 kV, el tipo de detector es detector de área (conocido como ojo de Lince), paso de barrido:  $\Delta 2\theta = 0.025^\circ$ , intervalo angular de medición:  $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$ , tiempo de medición 0.5 segundos.

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 = 100 mg, ATD = 250  $\mu$ V, velocidad de calentamiento de 10  $^\circ$ C/min. La temperatura de trabajo es de 1000  $^\circ$ C y la masa de la muestra 100 miligramos.

Para el análisis por espectrofotometría infrarroja se utiliza 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 espectroscopia, a una dilución del 1% de la muestra en el KBr. Se emplea una bomba de vacío durante la confección del disco para minimizar la influencia de factores ambientales y un blanco con KBr para corregir la influencia de dichos factores.

## 2.2. Estudio cinético

Se prepara una disolución acuosa de 9.3 mg/L del ion cobaltoso. De esta se toman 500 mL y se le añaden 2 gramos de zeolita pulverizada a 1 mm de radio. Posteriormente, se toman alícuotas de 5mL en intervalos de 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 135, 165 y 200 minutos y se determina la concentración de iones  $\text{Co}^{2+}$  mediante EAA. Se realizan cinco réplicas por cada punto cinético obtenido. A ese conjunto de puntos se le determinan algunos parámetros estadísticos que describen las características de las curvas cinéticas como desviación estándar del gráfico inclusiva, asimetría gráfica inclusiva y la curtosis (Spiegel, 1977).

## 2.3. Modelos cinéticos y difusivos empleados

Los modelos cinéticos y difusivos evaluados son los modelos de pseudoprimer orden (SPO), pseudosegundo orden (SSO), Elovich (ME), difusión intrapartícula (DPL), difusión en los poros según Bangham (MB), difusión en la película líquida (DPL), Además, se determina la energía de activación del sistema heterogéneo, la variación de entropía y entalpía “aparente” del complejo activado de adsorción y el calor isostérico involucrado en el proceso adsortivo (Azizian, 2004), (Ejikeme et al., 2011) (Foo y Hameed, 2001), (Stoeckli, 2001), (Chun-I y Li-Hua, 2006), (Eyring et al., 1949).

### 2.3.1. Modelos cinéticos

Los modelos cinéticos y difusivos evaluados se describen a continuación (Azizian, 2004), (Ejikeme et al., 2011), (Chun-I y Li-Hua, 2008), (Pei-Sin et al., 2014).

#### Modelo de pseudoprimer orden

$$V = k_1 C - k_2 q \quad (1)$$

#### Modelo de pseudosegundo orden

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

#### Modelo de Elovich

$$q_e = \alpha + \beta t \quad (3)$$

#### Modelo de difusión intrapartícula (DI)

$$q_t = k_{10} t^{\frac{1}{2}} + c \quad (4)$$

#### Difusión en los poros según la ecuación de Bangham (MB)

$$\text{loglog} \left( \frac{c_0}{c_0 - q_t m} \right) = \text{log} \left( \frac{k_{om}}{2,303V} + \alpha \text{log} t \right) \quad (5)$$

**Difusión en la película líquida (DPL)**

$$\ln \left( 1 - \frac{q_t}{q_e} = -k_{fq} t + c \right) \quad (6)$$

**Difusividad**

$$\ln \left[ \frac{1}{1 + \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2} \right] = \frac{\pi^2 D t}{r^2} \quad (7)$$

Donde:

V: velocidad de adsorción (mg/(s · L)).

C: concentración en solución (mg/L).

q: masa del adsorbato en la ceniza (mg/g).

t: tiempo transcurrido desde el inicio de la experiencia (s).

$C_0$ : concentración inicial en solución (mg/L).

$q^+$ : carga máxima de la ceniza (mg/g).

$k_1 \dots k_{10}$ ,  $K_n$ ,  $K_{ads}$ , C: son constantes características.

$q_e$ : capacidad de adsorción en el equilibrio (g/mg).

$q_t$ : capacidad de adsorción en el tiempo (g/mg).

$\alpha$ : velocidad inicial de sorción (mg/(g·min)).

$\beta$ : constante de sorción (g/mg).

D: difusividad efectiva

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Parámetros físicos

A continuación, las características físicas del adsorbente, aspecto importante en cuanto a las propiedades físicas, que influyen en el comportamiento químico:

Desde el punto de vista físico es un material silíceo de baja densidad, gran porosidad, lo que justifica su nula velocidad de flujo. Su compresibilidad es elevada. Presenta una superficie específica baja.

Tabla 1: Parámetros físicos del adsorbente

Parámetros físicos	Unidades
Tamaño de partícula(mm)	1 mm
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0.87 ± 0.045
Densidad aparente por aprisionamiento (g/cm <sup>3</sup> )	1.02 ± 0.035
Densidad picnométrica (g/cm <sup>3</sup> )	1.54 ± 0.036
Velocidad de flujo (mg/s)	0
Porosidad (%)	44.00 ± 0.53
Compresibilidad (%)	15.00 ± 0.28
Factor de forma	0.66 ± 0.53

Desde el punto de vista químico la tabla 2 refleja la composición química en forma de óxidos, expresados en por cientos.

### 3.2. Composición química

Se muestran los resultados del análisis químico expresados en forma de óxidos.

Tabla 2: Parámetros físicos del adsorbente

Óxidos	%
<i>SiO<sub>2</sub></i>	66.00
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	11.00
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1.75
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	2.75
<i>K<sub>2</sub>O</i>	1.00
<i>MgO</i>	0.50
<i>CaO</i>	4.50
<i>FeO</i>	0.50
<i>TiO<sub>2</sub></i>	0.45
<i>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup></i>	0.50
<i>H<sub>2</sub>O<sup>-</sup></i>	4.50

Esta fracción, cuya composición química se encuentra reflejada en la tabla 2 es rica en Si, Al, Ca, Na y  $H_2O^-$ , con un claro predominio del primer elemento, además se observa que la relación Si/Al que nos indica la capacidad de intercambio catiónico del mineral es del orden 6.

### 3.3. Difracción de Rayos X.

Es objetivo de este análisis determinar las fases que integran el mineral utilizado.

Tabla 3: Composición física de la zeolita empleada

Fases	Formula química	Contenido en %
Clinoptinolita – Heulandita	$[(Na, K)_6(Si, Al)_{36}O_{72} \cdot 20H_2O]$	66
Cuarzo	$SiO_2$	10
Modernita	$[Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O]$	3
Aluminosilicato de Magnesio	$[MgAl_2Si_3O_{10}]$	4
Anortita	$[CaAl_2Si_2O_8]$	10

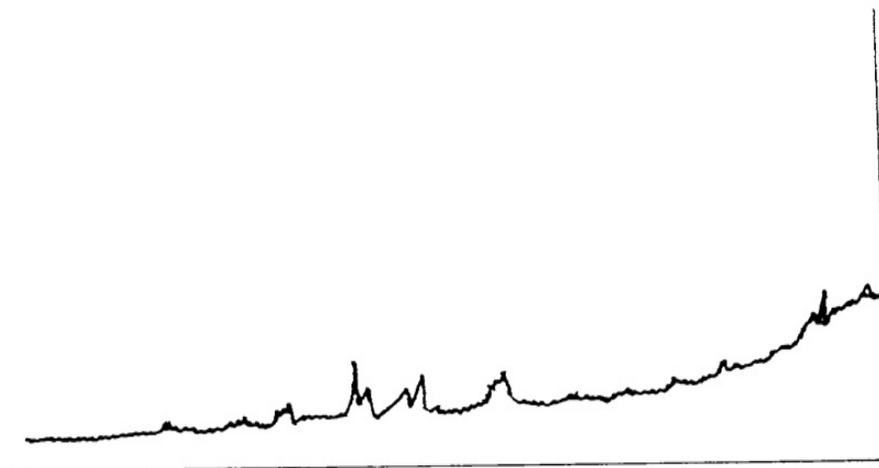


Figura 1: DRX de la muestra zeolítica

### 3.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

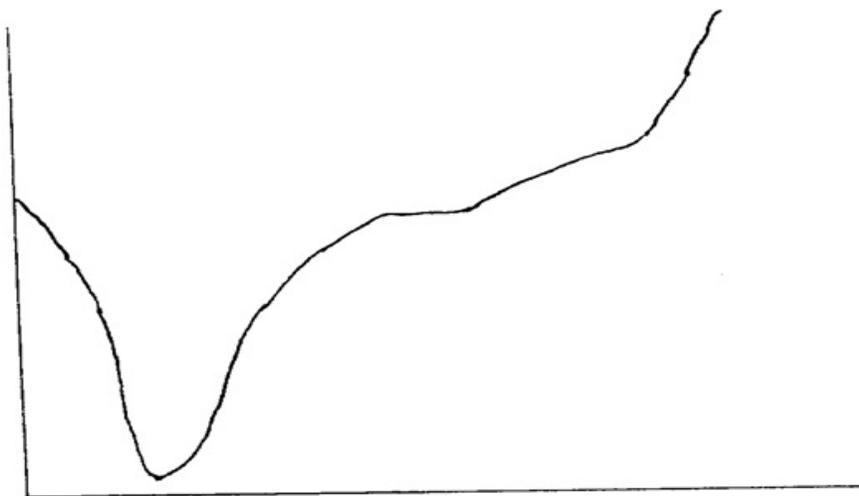


Figura 2: Análisis Térmico Diferencial

En las curvas correspondientes a ATD y TG se muestra la existencia de agua zeolítica en

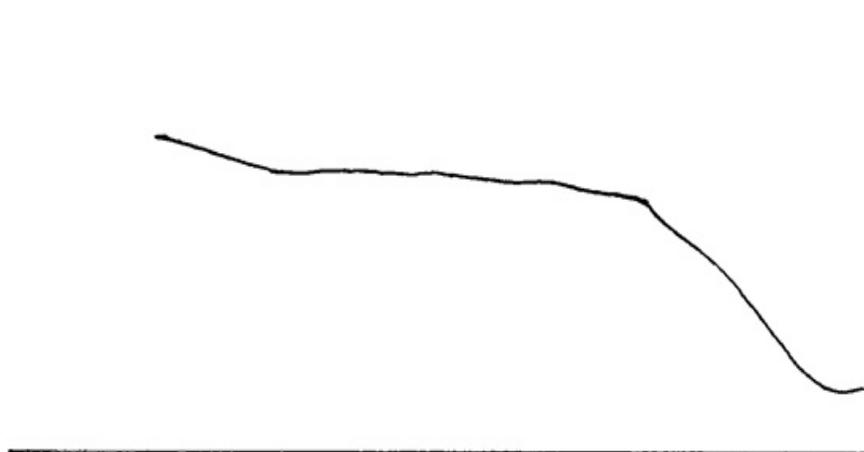


Figura 3: Curva del Análisis Termogravimétrico

su estructura y la pérdida gradual de esta al calentarla. En este análisis se aprecia un pico endotérmico en 140°C debido a la pérdida de agua, se detecta una región de descomposición entre 500°C y 620°C correspondiente a Heulandita y otra localizada entre 860°C y 880°C correspondiente a la Clinoptinolita.

### 3.5. Análisis Espectroscópico cualitativo IR

Este estudio da una idea cualitativa de los grupos funcionales de los que esta compuesto la zeolita y que pueden influir en la adsorción del metal bajo estudio.

El espectro se obtuvo en un espectrofotómetro modelo FTIR, marca Vector 22, de la firma Bruker, Alemania, mezclándose la muestra en estado sólido en forma de pastillas prensadas, añadiendo de forma cualitativa aproximadamente 2 mg de zeolita y 200 mg de KBr puro para espectroscopia.

El resultado final del análisis muestra las vibraciones fundamentales de la zeolita Clinoptinolita-Heulandita en el rango de 4000 a 500  $cm^{-1}$ , existe una banda ancha alrededor de los 3629.96  $cm^{-1}$  la cual se atribuye a grupos hidroxilo ( $OH^-$ ), el pico correspondiente a 1654.05  $cm^{-1}$  se atribuye aL H-OH proveniente del agua zeolítica , una banda a 1072.55  $cm^{-1}$  reflejo de las vibraciones externas asimétricas de los tetraedros de  $SiO_4$  y  $AlO_4$  (valencia), la zona de 400  $cm^{-1}$  a 500  $cm^{-1}$  es propia de las vibraciones internas de los tetraedros o unidades primarias de construcción de la estructura zeolítica, que son insensibles a las modificaciones estructurales, aparecen vibraciones en la región de 650  $cm^{-1}$  a 950  $cm^{-1}$  correspondiente a los stretch simétricos donde se superponen vibraciones que reflejan los tetraedros internos y los enlaces entre tetraedros que son sensibles a la estructura. Estos resultados se corresponden con los demostrados por (Flanigen, 1976).

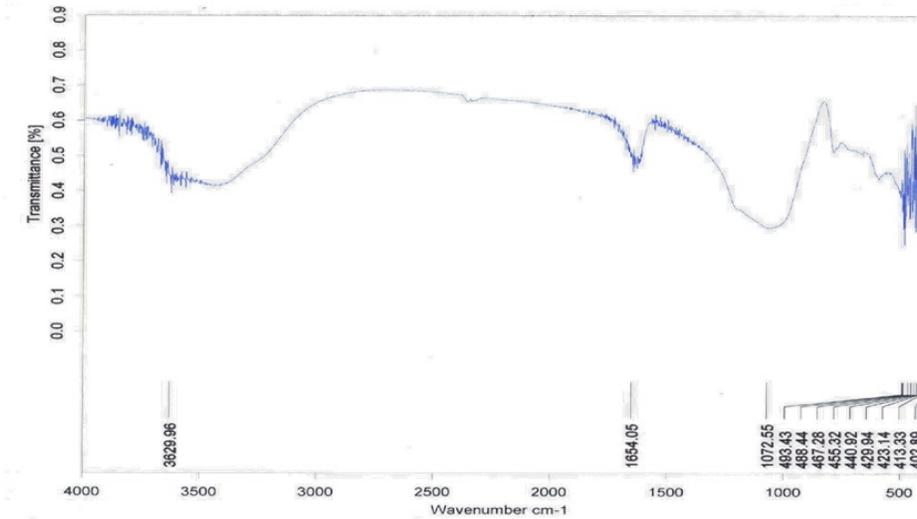


Figura 4: Espectro IR de la zeolita

### 3.6. Resultados del estudio cinético

A continuación se expresan los coeficientes de determinación para los modelos cinéticos empleados.

Tabla 4: Coeficientes de determinación de los modelos cinéticos empleados

Temperatura (grados C)	SSO	SPO	ME	DIP	DPL	MB
30	0.992	0.974	0.824	0.943	0.902	0.827

Se aprecia que el modelo que mejor se ajusta es el de pseudosegundo orden. Esto se puede considerar como si el ion cobalto (II) interactuara con dos puntos del adsorbente. Como se aprecia  $k_1=1.22 \text{ mg} \cdot \text{min}/\text{g}$  y  $q_e= 1.221 \text{ mg de adsorbato}/\text{gramo de adsorbente}$ . El valor de la concentración inicial es  $C_0 = 9.26 \text{ mg}/\text{L}$ . El tiempo de vida medio además se pudo determinar que tenía un valor de  $49.18 \text{ mg}/\text{L}$ .

A partir de la ecuación de la difusividad se determina el coeficiente efectivo de difusividad del ion Co(II) en la zeolita , cuyo valor es de  $1.67 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ .

## 4. Conclusiones

- 1- A partir de los valores de los coeficientes de determinación para cada modelo se establece que el modelo de segundo orden es el mas adecuado para explicar la cinética de adsorción de los iones Co(II) en solución acuosa en la zeolita y por ende un proceso de naturaleza física, cuyos parámetros mas importantes son
- 2- La difusividad de los iones Co(II) en zeolitas del yacimiento Tasajeras es de

## 5. Referencias

- Azizian, S., Kinetic Models of Sorption a Theoretical Analysis., Journal Colloid and Interface Science, Vol. 276, No. 1, 2004, pp. 47-52.
- Brown G., The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals. 2da edition ed., ed C.M.G. Mineralogi Society, Jarrold&Sons Ltd., London,1961, pp 210-215.
- Chun-I, L., Li-Hua, W., Rate equations and isotherms for two adsorption models., Journal Institute of Chinese Institute of Chemical Engineers, Vol. 39, No. 6 2008, pp. 579-585.
- Drits, V.A., Structural and chemical heterogeneity of layer silicates and clay minerals., Clay Minerals, Vol. 38, No. 4, 2003, pp. 403-432.
- Ejikeme, P.M., Okoye, A.I. y Onukwuli, O.D., Kinetics and isotherm studies of Cu (II) and Pb (II) ions removal from simulated waste water by Gambeya albida seed shell activated carbon., The African Review of Physics, Vol. 6, No. 6, 2011, pp. 17-22.
- Eyring, H., Walter, J. and Kimball, G., Quantum Chemistry., Chapter 16, John Wiley and Sons, New York, 1949, pp. 210-219.
- Foo, K.Y. and Hameed, B., Review. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems., Chemical Engineering Journal, Vol.156, No. 156, 2001, pp. 2-10.
- Grim, R.E., Applied clay mineralogy., Toronto: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962, pp. 362-364
- Madejová, J., FTIR techniques in clay mineral studies., Vibrational Spectroscopy, Vol. 31, No. 1 2003, pp. 1-10.
- Ramachandran, V.S.,Paroli, R.M., Beaudoin, J.T., yand Delgado A.H. Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials., First ed. Construction Materials Science and Technology Series, ed. V.S. Ramachandran, William Andrews Publishing/Noyes Publications, New York, USA, 2002, pp. 38-45
- Sagar, P., and Singh, B.K., Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR., Bulletin of Materials., Science.,Vol. 30, No. 3, 2007, pp. 235-238. Spiegel, M.R., Teoría y problemas de Estadística., Editorial Pueblo y Educacion, Habana, 1977, pp. 45- 121.
- Stoeckli, F., Dubinin's theory and its contribution to adsorption science., Russian Chemical Bulletin International Edition, Vol. 50, No.6, 2001, pp. 2265-2272.