



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Desarrollo de nuevos de adsorbentes basados en titanatos de potasio y su aplicación en la remoción de iones de plomo y níquel de aguas contaminadas

M.C. Miguel Ángel Aguilar González.

Directores:

Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal

Dr. Alexander Gorokhovsky.

Doctorado en Ciencia de Materiales
Departamento de Química de Materiales
Diciembre 2010

INDICE

	Pag.
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
CAPITULO I	3
1.1 INTRODUCCION	3
1.2 ANTECEDENTES	4
1.2.1 CONTAMINACIÓN DE AGUA POR METALES PESADOS.	4
1.2.2 PLOMO.	5
1.2.3 NÍQUEL.	6
1.3 PROCESOS DE PURIFICACION DEL AGUA.	7
1.3.1 OSMOSIS INVERSA (OI)	7
1.3.2 NANOFILTRACIÓN (NF).	8
1.3.3 ULTRAFILTRACIÓN (UF)	8
1.3.4 MICROFILTRACIÓN (MF)	9
1.3.5 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN.	9
1.4 ADSORBENTES COMERCIALES Y DESARROLLADOS PARA PURIFICACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS.	12
1.4.1 CARBÓN ACTIVADO.	12
1.4.2 ADSORCIÓN SOBRE LA SUPERFICIE DE CARBÓN ACTIVADO.	13
1.4.3 OTROS TIPOS DE ADSORBENTES TRADICIONALES	14
1.5. MECANISMOS DE ADSORCIÓN DE LOS METALES PESADOS EN DIFERENTES ADSORBENTES.	18
1.6. TITANATOS DE POTASIO PROPIEDADES Y SUS APLICACIONES.	20
1.6.1. TITANATOS DE POTASIO CRISTALINOS.	20
1.6.2 TITANATOS DE POTASIO NO FIBROSOS.	22
1.6.2.1 SÍNTESIS DE TITANATOS DE POTASIO NO FIBROSOS.	22
1.6.2.2 TITANATOS LAMINARES Y NANO-ESTRUCTURADOS.	23
1.6.3. APLICACIÓN DE TITANATOS DE POTASIO COMO ADSORBENTES.	26
1.6.3.1 TITANATOS DE POTASIO COMO ADSORBENTES DE METALES PESADOS.	26
1.7. ADSORBENTES GRANULARES.	27
1.8 FABRICACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS POROSOS. MODOS DE OBTENCIÓN DE ESTRUCTURA POROSA.	29
1.8.1 ALMIDÓN.	30
1.8.2 MEZCLAS DE MATERIAL CERÁMICO Y ALMIDÓN.	31
1.9 OBJETIVO DE LA TESIS.	34
HIPOTEIS.	34
CAPITULO II. MATERIALES Y MÉTODOS.	35
2.1. SÍNTESIS DE LOS POLITITANATOS DE POTASIO A PARTIR DE MEZCLAS DE KNO_3 - TiO_2 - KOH .	35
2.1.2 MATERIAS PRIMAS.	36
2.1.3 METODOLOGÍA DE SINTETIZADO.	36
2.2. SINTERIZADO DE LOS ADSORBENTES BASE A POLITITANATOS DE POTASIO.	36

2.2.1 MATERIAS PRIMAS.	36
2.2.2. PRODUCCIÓN DE ADSORBENTES CERÁMICOS.	37
2.2 VARIABLES EXPERIMENTALES.	42
2.3. CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES SINTERIZADOS.	43
2.3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.	43
2.3.1.1 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS.	43
2.3.1.2 MEDICIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA. TÉCNICA LASER.	43
2.3.1.3 ANÁLISIS QUÍMICO. TÉCNICA DE ESPECTROFOTOMETRÍA ICP.	44
2.3.1.4 MICROSCOPIA ÓPTICA. ANÁLISIS DE IMÁGENES.	44
2.3.1.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	45
2.3.1.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.	45
2.3.1.7 ANÁLISIS TÉRMICO.	45
2.3.1.8 ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA (IR).	46
2.3.1.9 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA Y LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE GAS.	46
2.3.1.10 POROSIMETRÍA DE MERCURIO.	47
2.3.2. PROPIEDADES MECÁNICAS Y FISICOQUÍMICAS.	47
2.3.2.1 RESISTENCIA MECÁNICA A LA COMPRESIÓN.	47
2.3.2.2 DURABILIDAD QUÍMICA.	48
2.3.2.3 DENSIDAD.	49
2.3.3. PROPIEDADES DE ADSORCIÓN.	51
2.3.3.1 METODOLOGÍA PARA PREPARAR LAS SOLUCIONES.	51
2.4 METODOLOGÍA DE LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.	51
2.4.1 EXPERIMENTOS ESTÁTICOS.	51
2.4.2 EXPERIMENTOS DINÁMICOS.	56
2.4.2.1 ESTUDIOS DINÁMICOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNAS PARA Pb ²⁺ Y Ni ²⁺ UTILIZANDO PTK GRANULARES	56
2.4.2.2 DETERMINACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS COLUMNAS.	56
2.4.2.3 EXPERIMENTOS CON POLITITANATOS (SIN MEZCLAR).	60
2.5. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN.	60
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	61
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA.	61
3.1.1 MORFOLOGÍA Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA.	61
3.1.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y DE FASES.	63
3.1.3 PROPIEDADES TÉRMICAS.	67
3.2 CONFORMADO DE CUERPOS CERÁMICOS.	70
3.2.1 SELECCIÓN DEL CONTENIDO DE ALMIDÓN Y AGUA .	70
3.2.2 SELECCIÓN DEL CONTENIDO DE VIDRIO.	71
3.3 SELECCIÓN DEL CONTENIDO DE VIDRIO EN LA COMPOSICIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.	74
3.3.1 ANÁLISIS MORFOLÓGICO.	74
3.3.2. COMPOSICIÓN DE FASES.	81
3.3.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.	82
3.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS ADSORBENTES CERÁMICOS SINTERIZADOS.	87

3.4.1 MORFOLOGÍA, COMPOSICIÓN QUÍMICA Y DE FASES.	87
3.4.2 MEDICIÓN DE POROSIDAD POR INTRUSIÓN DE MERCURIO.	91
3.4.3. MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET).	92
3.4.4. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	95
3.4.3 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS ADSORBENTES 50% PTP-VIDRIO Y 50% ALMIDÓN DE PAPA.	96
3.4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN EN LOS PTP.	97
3.4.7 MECANISMO DE TRANSFORMACIONES DE FASE.	98
3.4.8 DENSIDAD DE LOS ADSORBENTES SINTERIZADOS.	100
3.4.9 ESTRUCTURA DE LOS ADSORBENTES SINTERIZADOS.	100
3.4.9.1 MECÁNISMO DE TRANSFORMACIÓN PROPUESTO.	100
3.4.9.2 MEDIDAS DE ADSORCIÓN.	102
3.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN (DE ADSORCIÓN).	105
3.5.1 GENERALIDADES.	105
3.5.2 EVALUACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE.	106
3.5.2.1 COMPORTAMIENTO DEL pH EN SOLUCIONES ACUOSAS SIN IONES METÁLICOS CON ADSORBENTES SINTERIZADOS A 800 Y 1100° C.	106
3.6 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE Pb ²⁺ .	108
3.6.1 VARIABLES CONSIDERADAS EN LA INVESTIGACIÓN DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN.	109
3.6.1.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DEL Pb ²⁺ Y K ⁺ .	109
3.6.1.2 CORRELACIÓN ENTRE CONCENTRACIÓN Pb ²⁺ Y K ⁺ EN LA SOLUCIÓN DURANTE EL PROCESO DE ADSORCIÓN.	112
3.6.1.3 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO EN LA EFECTIVIDAD DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES DE Pb ²⁺ .	113
3.6.1.4 EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE EN LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN.	114
3.6.1.5 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE Pb SOBRE EL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.	115
3.6.1.6 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.	116
3.6.1.7 EFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN METÁLICA POR TETRATITANATO DE POTASIO.	117
3.6.1.8 COMPORTAMIENTO DEL pH DE LAS SOLUCIONES CONTENIENDO IONES DE Pb ²⁺ DURANTE EL PROCESO DE ADSORCION.	119
3.6.1.8.1 EFECTO DEL pH Y TIEMPO DE REACCIÓN.	119
3.6.1.9 COMPORTAMIENTO DE LA ADSORCION DE Pb ²⁺ EN SOLUCIONES CON DIFERENTE PH.	122
3.7 RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES DE ADSORCIÓN CALCULADAS A PARTIR DE MODELOS DE ADSORCIÓN.	123
3.8 ESTUDIO CINÉTICO.	124
3.8.1 CONSIDERACIONES GENERALES.	124
3.8.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE Pb.	125
3.8.2.1 MODELO ISOTÉRMICO DE LANGMUIR.	125
3.8.3 ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE FREUNLICH.	127
3.9 EXPERIMENTOS DE DESORCIÓN EN ADSORBENTES SATURADOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES DE Pb ²⁺ EN ADSORBENTES	129

CERÁMICOS GRANULARES.	
3.9.1 EXPERIMENTOS ESTÁTICOS DE DE ADSORCIÓN DE Ni.	130
3.9.2. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL.	130
3.9.3. CONCENTRACIÓN INICIAL DEL CONTENIDO DE K ⁺ EN LOS EXPERIMENTOS ESTÁTICOS DE ADSORCIÓN CON NI ²⁺ .	134
3.9.4 EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE.	135
3.9.5 EFECTO DEL pH EN LA ADSORCIÓN DEL Ni.	135
3.9.6. MECANISMO DE ADSORCION DE NÍQUEL.	139
3.10 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN EN COLUMNAS.	142
3.10.1 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS DINÁMICOS DE Pb ²⁺ EN COLUMNAS DE ADSORCIÓN.	144
3.10.2 DISCUSIÓN DE LOS SISTEMAS EN COLUMNAS.	153
3.11 EXPERIMENTOS DE ADSORCION DE IONES METÁLICOS DE LODOS POR ADSORBENTES BASADOS EN POLITITANATOS DE POTASIO (SINTETIZADOS)-ALMIDÓN.	154
3.12 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.	156
3.12.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES APLICADOS EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN.	156
3.12.2 CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES SATURADOS EN EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE Pb ²⁺ EN EL MODO DINÁMICO.	158
3.12.3 CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES SATURADOS EN EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE Pb ²⁺ (DINÁMICO), PENSADOS Y TRATADOS TÉRMICAMENTE.	159
3.12.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES APLICADOS EN LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE Ni POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE DOBLE HAZ (FIB).	160
3.13 DEGRADACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS ADSORBENTES.	165
3.14 CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES SATURADOS EN EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE IONES METÁLICOS CON SOLUCIONES SINTÉTICAS DE COMPOSICIÓN SIMILAR A LOS LODOS INDUSTRIALES.	165
3.15 UTILIZACIÓN DE ADSORBENTES DESPUÉS DE SU APLICACIÓN.	166
3.16 ESPECTROMETRÍA IR.	167
3.17. PROPIEDADES MECÁNICAS EN MUESTRAS DE ADSORBENTES, SATURADOS Y TRATADOS TÉRMICAMENTE.	168
3.18 SOLUBILIDAD EN LOS ADSORBENTES, SATURADOS, PENSADOS Y TRATADOS TÉRMICAMENTE.	169
3.19 ANÁLISIS TÉRMICO EN ADSORBENTES SATURADOS, PENSADOS Y TRATADOS TÉRMICAMENTE.	170
3.21 DISCUSIÓN DEL MODELO DE ADSORCIÓN DE Pb SOBRE LA SUPERFICIE DE ADSORBENTE BASE TITANATO DE POTASIO Y VIDRIO PYREX.	172
3.22 DISCUSIÓN.	173
3.23 CONCLUSIONES.	175
3.24 BIBLIOGRAFÍA.	176
3.25 PUBLICACIONES.	192

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
<u>Figura 1.1.</u> Procesos de ósmosis y ósmosis inversa.	8
<u>Figura 1.2.</u> Carta de clasificación de tamaños de filtrado de algunos materiales comunes y escalas para tipos de procesos de separación. Fuente: Osmonics. Inc.	11
<u>Figura 1.3.</u> Esquema de la microestructura de un carbón activado.	12
<u>Figura 1.4.</u> Representación esquemática de las estructuras a) Tetratitanato de potasio ($K_2Ti_4O_9$) y b) hexatitanato de potasio ($K_2Ti_6O_{13}$) obtenidas por la ruta de síntesis en sales fundidas.	21
<u>Figura 1.5.</u> Diagrama de flujo del los mecanismos de conversión del Almidón al someterse a un tratamiento térmico de deshidratación.	31
<u>Figura 2.1.</u> Diagrama de flujo de la manufactura de los adsorbentes cerámicos.	38
<u>Figura 2.2.</u> Régimen del tratamiento térmico para sinterizar los adsorbentes.	42
<u>Figura 2.3.</u> Figura 2.3 Diagrama de flujo para el proceso de adsorción de tipo estático (Tipo batch) en sistemas de adsorción con adsorbentes granulares basados en PTP-almidón de papa-vidrio Pyrex.	53
<u>Figura 2.4.</u> Diagrama de flujo para el proceso de adsorción de tipo dinámico (columnas) en sistemas de adsorción con adsorbentes granulares basados en PTP-almidón de papa-vidrio Pyrex.	54
<u>Figura 2.5.</u> Diagrama de flujo para el proceso de adsorción de tipo estático en sistemas de adsorción con adsorbentes granulares basados en PTP-almidón de papa sin vidrio pyrex.	55
<u>Figura 2.6.</u> Fotografía digital de la bureta de vidrio pyrex conteniendo los adsorbentes cerámicos. En la imagen se muestra las dimensiones que ocupa el adsorbente.	59
<u>Figura 3.1.</u> Fotomicrografías MEB de los materiales de partida utilizados en la fabricación de adsorbentes granulares. a)- Almidón de papa, b) Polititanatos de potasio y c) vidrio Pyrex ®.	62
<u>Figura 3.2.</u> Resultados de la medición de distribución de tamaño de partícula de los materiales de partida, PTP, almidón de papa y vidrio Pyrex®.	62
<u>Figura 3.3.</u> Patrón de difracción de rayos X, para una muestra de PTP, sintetizada a 500° C, con $r=TiO_2/K_2O=5.1$.	64
<u>Figura 3.4.</u> Patrón de difracción de rayos X, a partir de una muestra de	65

	vidrio Pyrex®.	
<u>Figura 3.5.</u>	Patrón de difracción de rayos X, para una muestra de almidón de papa.	66
<u>Figura 3.6.</u>	Patrones de difracción de rayos X para: a) muestras de 100% PTP sintetizados a 500, b) con 50% PTP- 50% almidón de papa, en verde y c) 50% PTP-50% almidón de papa sinterizados a 1100° C.	67
<u>Figura 3.7.</u>	Curvas de DTA/TGA para una muestra de 100% PTP(sintetizado proveniente de sales fundidas).	68
<u>Figura 3.8.</u>	Curva de análisis térmico diferencial (DTA) para una muestra de 100% vidrio pyrex.	69
<u>Figura 3.9.</u>	Curvas de DTA/TGA para muestras de PTP (línea negra) y vidrio pyrex (línea gris).	70
<u>Figura 3.10.</u>	Fotomicrografías-MEB(modos ambiental) de materiales cerámicos en verde, obtenidos por el proceso de extrusión, a) 10% de almidón de papa, 83.5% de PTP y 6.5% de vidrio Pyrex. Modo de electrones retrodispersados y b) muestra con 50% de almidón de papa, 43.5% de PTP y 6.5% de vidrio pyrex. El contenido de agua fue de 60%. Modo mezclado ambos en bajo vacío.	71
<u>Figura 3.11.</u>	Fotografías digitales estereográficas de cuerpos cerámicos extruidos en verde con 50% (PTK-vidrio pyrex) y 50% almidón de papa, las muestras fueron tratadas térmicamente a 65° C, durante 1 hora.	72
<u>Figura 3.12.</u>	Espectrogramas MEB-EDS, de análisis de composición química obtenidos en una pasta extruída en verde por PTP, almidón de papa y vidrio.	73
<u>Figura 3.13.</u>	Curvas de análisis térmico para muestras de cuerpos cerámicos en verde extruídos y con diferente contenido de vidrio. La temperatura máxima de análisis fue de 135° C, para todas las muestras.	74
<u>Figura 3.14.</u>	Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 45% de PTK, 5% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora. A) 100X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío).	76
<u>Figura 3.15.</u>	Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 40% de PTK, 10% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora. A) 100X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío).	77
<u>Figura 3.16.</u>	Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 35% de PTK, 15% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora. A) 50X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío).	78

- Figura 3.17. Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 30% de PTK, 20% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora . A) 50X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío). 79
- Figura 3.18. Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 25% de PTK, 25% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora . A) 100X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío). 80
- Figura 3.19. Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 20% de PTK, 30% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora . A) 100X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío). 80
- Figura 3.20. Patrones de difracción de rayos X a partir de muestras de adsorbentes cerámicos sinterizados, mezclas basadas en PTP, almidón de papa y vidrio pyrex®. En las muestras se vario el contenido de PTP y vidrio pyrex, la composición del almidón fue fija de 50%. 81
- Figura 3.21. Resultados de resistencia mecánica a la compresión del sistema PTP-50% almidón de papa vs diferente contenido de vidrio pyrex, muestras tratadas a la temperatura de 1100° C a intervalos de 5, 15, 30, 45 y 60 minutos. 83
- Figura 3.22. Resultados de resistencia mecánica a la compresión del sistema PTK-50% almidón de papa vs diferente contenido de vidrio pyrex, muestras tratadas a 1100° C. 84
- Figura 3.23. Resistencia Mecánica a la compresión del sistema PTK-50% almidón de papa vs. contenido de vidrio pyrex, en muestras tratadas a 1100° C. 85
- Figura 3.24. Fotomicrografía MEB a 250 X en el modo de electrones retro-dispersados, utilizada en la medición del cálculo de la porosidad. 86
- Figura 3.25. Fotografía digital de los cilindros de 43.5% PTK, 10% de vidrio pyrex y 50% de almidón de papa, las muestras fueron sinterizados a 1100° C. 87
- Figura 3.26. Fotomicrografía MEB a 1000 X de una muestra de adsorbente antes del proceso de adsorción. 250 X. Modo electrones secundarios en modo ambiental. 88
- Figura 3.27. Fotomicrografía MEB a 1000X de una muestra de adsorbente granular sinterizado a 1100° C. Modo electrones secundarios en alto vacío. 88
- Figura 3.28. Fotomicrografía MEB a 1000x de una muestra adsorbente granular sinterizado. Magnificación 1000 X. Modo electrones secundarios en alto vacío. 89
- Figura 3.29. Patrón de difracción de rayos X de una muestra de cerámico sinterizado a 1100° C. Los adsorbentes analizados mostraron una naturaleza semicristalina, para 90

	una relación de $N=5.1$.	
<u>Figura 3.30</u> :	a) Resultados de la medición por la técnica de Intrusión de mercurio de una muestra extruida, de 50% (PTP-vidrio) y 50% Almidón con un tratamiento térmico a la temperatura de 1100°C durante 30 minutos. b): Resultados de la medición por la técnica de Intrusión de mercurio de una muestra prensada de 50% PTP-vidrio y 50% Almidón con un tratamiento térmico a 1100°C durante 30 minutos.	92
<u>Figura 3.31</u>	Figura 3.31 Isotherma de adsorción de nitrógeno obtenida para la determinación del área específica de los PTP sintetizados a 500°C , calculada por el método BET.	94
<u>Figura 3.32</u>	Figura 3.32 a) gráfica de los resultados de la medición de área específica de los adsorbentes basados en PTP-almidón-vidrio pyrex sinterizados a 1100°C obtenida por la técnica BET. b) Amplitud de poros vs área superficial medida por el método de distribución diferencial del área superficial Monte-Carlo DFT	94
<u>Figura 3.33</u> .	Curva de análisis de espectrometría infrarroja: de PTP sintetizado sin mezclar.	95
<u>Figura 3.34</u> .	Curva de análisis de espectrometría infrarroja de adsorbente a base de PTP(mezclado con almidón y vidrio) sinterizado.	96
<u>Figura 3.35</u> .	Fotomicrografías MEB de los cerámicos: 50% PTP-vidrio y 50% almidón de papa. $T=1100^{\circ}\text{C}$, Tiempo=1hora. A) 250X, b) 5000x. Modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental en bajo vacío. La relación molar de $(\text{TiO}_2+\text{SiO}_2)/\text{K}_2\text{O}$ correspondiente a $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ fue de 5.1.	97
<u>Figura 3.36</u> .	Fotomicrografías TEM de los PTP a) y b) sintetizados a 500°C y c) y d) de los PTP sinterizados a 1100°C .	98
<u>Figura 3.37</u> .	Arreglo atómico obtenido en los adsorbentes granulares, la estructura fue modelada mediante la ayuda del software Powder Cell y la base de datos ICDD 2004.	101
<u>Figura 3.38</u> .	Modelos atómicos de los polititanatos de potasio y productos obtenidos por calcinación a diferentes temperaturas, proyección en la dirección del plano (101).	101
<u>Figura 3.39</u> .	Gráfica de la isoterma de adsorción de los adsorbentes cerámicos basados en PTP.	102
<u>Figura 3.40</u> .	Representación de los cristales de tetratitanato de potasio ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$). Los átomos de titanio se ubican en el centro de un octaedro de oxígeno, y los octaedros de TiO_6 que se enlazan entre sí de las esquinas y de una orilla, conforman una estructura laminar.	103
<u>Figura 3.41</u> .	Resultados de los experimentos de adsorción en tiempo de contacto contra concentración de $\text{Pb}(\text{mg}/\text{L})$ en solución, realizados en cuatro concentraciones diferentes.	111
<u>Figura 3.42</u> .	Resultados de los experimentos de adsorción de Pb^{2+} del tiempo de contacto sobre la concentración de K	112

	(mg/g)realizados en cuatro soluciones con concentraciones diferentes de Pb.	
<u>Figura 3.43.</u>	Resultados del proceso de adsorción para cuatro diferentes soluciones con concentraciones:0.1, 0.3, 0.5 y 1 mg de Pb/L de solución de Pb(NO ₃) ₂ . Se graficaron el tiempo de contacto vs. el porcentaje de plomo adsorbido para cada sistema.	114
<u>Figura 3.44.</u>	Resultados del proceso de adsorción. Efecto del tiempo de contacto sobre la cantidad adsorbida de Pb(mg/g). Los adsorbentes fueron aplicados en dos dosis diferentes de adsorbente: 10 y 15 g/litro de solución. La concentración de la solución fue de 0.3g de Pb/L. de solución.	115
<u>Figura 3.45.</u>	Influencia del tiempo de contacto sobre la cantidad(mg/g) de Pb ²⁺ adsorbido sobre el adsorbente, Los resultados se graficaron con cuatro diferentes concentraciones de Pb en solución.	116
<u>Figura 3.46.</u>	Representación de un estructura cristalina del tetratitanato de potasio(L. Nunes y colaboradores 2005).	118
<u>Figura 3.47.</u>	Efecto del tiempo de contacto sobre el comportamiento del pH. Los experimentos fueron realizados con 5 concentraciones diferentes de Pb/L de solución diferentes:0, 0.1, 0.33, 0.5 y 1.0. El pH inicial de las soluciones fue diferente por el efecto de la interacción inicial entre el Pb(NO ₂) ₃ y el agua destilada.	119
<u>Figura 3.48.</u>	Diagrama de especiación de Pb ²⁺ , PbOH ⁺ , Pb(OH) ₂ y Pb(OH) ₃ . La grafica esta construyó en concentración vs pH. Fuente: Fergusson et al., 1990.	120
<u>Figura 3.49.</u>	Resultados del comportamiento del pH en los sistemas de 10 y 15 grs. de dosis de adsorbente de materiales PTK-almidón y vidrio, con diferentes tiempos de contacto.	121
<u>Figura 3.50.</u>	Resultados del tiempo de contacto sobre la concentración de plomo en experimentos con soluciones (Pb ²⁺) ajustadas a cuatro diferentes valores de pH: 2.2, 3.8, 4.2 y 5.3. En sistemas con adsorbentes cerámicos granulares.	123
<u>Figura 3.51.</u>	Efecto del tiempo de contacto sobre la concentración del K, en soluciones con una concentración fija de 0.33g Pb ²⁺ /L y ajustadas a cuatro diferentes valores de pH: 2.2, 3.8, 4.2 y 5.3, respectivamente. En sistemas de soluciones de Pb con adsorbentes cerámicos granulares.	123
<u>Figura 3.52.</u>	Gráfica de resultados de adsorción de Pb ²⁺ en adsorbentes cerámicos granulares. Los resultados de las cuatro concentraciones evaluadas muestran la influencia de la cantidad de Pb ²⁺ adsorbido en un tiempo máximo de una hora de contacto.	123
<u>Figura 3.53.</u>	Grafica de la aplicación del modelo isotérmico de Langmuir paA los datos de los resultados de adsorción de iones de Pb obtenidos.	127
<u>Figura 3.54.</u>	Gráfica correspondiente a la aplicación del modelo	129

	isotérmico de Freunlich, para soluciones conteniendo cuatro diferentes concentraciones de Pb^{2+} en solución.	
<u>Figura 3.55.</u>	Efecto del tiempo de contacto sobre la concentración de Ni y K en sistemas conteniendo 116 y 62 mg de Ni/L de Solución. Los experimentos fueron llevados a cabo en soluciones con un valor de pH de 5.8.	132
<u>Figura 3.56.</u>	Efecto del tiempo de contacto sobre la concentración de Ni y K en sistemas conteniendo 200 mg de Ni/L de Solución. Los experimentos fueron llevados a cabo en soluciones con un valor de pH de 7.5.	133
<u>Figura 3.57.</u>	Resultados de experimentos estáticos de adsorción de Ni. Efecto del tiempo de contacto sobre la concentración (mg/L) y el efecto del tiempo de contacto Vs. el porcentaje de Ni adsorbido.(%), la concentración inicial de las soluciones aplicada fue de 200 mg de Ni. El pH de los experimentos fue de 8.0.	134
<u>Figura 3.58.</u>	Resultados del tiempo de contacto vs el comportamiento del pH en soluciones conteniendo 62 y 116mg de Ni, respectivamente. Los experimentos fueron llevados a cabo en soluciones con un valor de $pH_0=5.8$.	136
<u>Figura 3.59.</u>	Resultados del efecto del tiempo de contacto sobre el comportamiento del pH, en soluciones conteniendo 200 mg de Ni/L de solución con un $Ph_0=7.0$.	137
<u>Figura 3.60.</u>	Efecto del tiempo de contacto sobre una solución con 200mg de Ni/L de solución, con un $pH_0=7.5$. En sistemas con adsorbentes cerámicos granulares.	138
<u>Figura 3.61.</u>	Efecto del pH sobre la concentración de Ni^{2+} (%), en experimentos con soluciones ajustadas a dos valores de pH diferentes: 7.5 y 8.0. Las soluciones se aplicaron con una concentración inicial de 200 mg de Ni^{2+} .	138
<u>Figura 3.62.</u>	Fotografía Digital de los adsorbentes saturados en los experimentos de adsorción de Ni. El tiempo de contacto fue de 7 horas. Experimento de tipo estático.	140
<u>Figura 3.63.</u>	Diagrama de especiación para el Ni^{2+} , $NiOH^+$ y $NiOH_{2(s)}$ en soluciones acuosas.	141
<u>Figura 3.64.</u>	Esquema representativo del avance del frente o zona de adsorción, en donde la región sombreada representa al sólido ya saturado, el sombreado intermedio indica una saturación parcial y la zona blanca muestra que no se ha adsorbido nada en dicho lugar.	143
<u>Figura 3.65.</u>	Resultados del tiempo de paso de solución a través una columna. Las soluciones se aplicaron con dos diferentes pHs 3.5 y 5.5. La concentración inicial de las soluciones de Pb fue de 150mg de Pb/L.	145
<u>Figura 3.66.</u>	Efecto del volumen pasado a través de la columna sobre el pH en experimentos de adsorción de Pb por	148

adsorbentes cerámicos granulares. La concentración inicial fue de 155mg de Pb^{2+} /L de solución y el pH inicial de fue de 5.5 y 3.5 respectivamente.

- Figura 3.67. Influencia del tiempo de paso por la columna sobre la velocidad de elución, en soluciones con dos diferentes pHs: 3.5 y 5.5. 148
- Figura 3.68. Resultados del tiempo de paso de solución a través una columna sobre soluciones con dos diferentes pHs 3.5 y 5.5 y Efecto del tiempo de paso de solución en función de la concentración (mg/g) de soluciones de Pb^{2+} . La concentración inicial fue de 150mg de Pb/L. 149
- Figura 3.69. Resultados del volumen de solución pasado a través de una columna sobre las soluciones con un pH de 5.5 y Efecto del tiempo de paso de solución en función de la velocidad de elusión (mL/h) de soluciones de Pb^{2+} . La concentración inicial fue de 150mg de Pb/L. 149
- Figura 3.70. Influencia del tiempo de contrato sobre la concentración de Pb k K en la solución eluída purificada. Los experimentos se realizaron a un $pH_0=5.5$. La concentración inicial fue de: K= .065, Pb= 150.55, $pH=5.54$. 150
- Figura 3.71. Resultados de la medición de área superficial específica para muestras de experimentos dinámicos con Pb: 1) adsorbentes granulares basados en 50% PTP-vidrio pyrex-50% almidón de papa sin mezclar con soluciones con Pb, 2),3) y 4) mismos adsorbentes extraídos de la columna de adsorción con soluciones de Pb, de las partes superior, intermedia e inferior , respectivamente 151
- Figura 3.72. Patrones de DRX de los adsorbentes saturados en las columnas y después tratados térmicamente ($1100^{\circ}C$). 152
- Figura 3.73. Patrones de DRX de los adsorbentes saturados en las columnas y después tratados térmicamente ($1100^{\circ}C$). 153
- Figura 3.74. Estructuras de los adsorbentes antes y después del proceso de adsorción de Pb^{2+} en soluciones acuosas. 154
- Figura 3.75 Fotografías MEB de adsorbentes granulares (50% PTP-vidrio pyrex-50% Almidón de papa) con partículas adsorbidas de Ni. a) y b) 2 hrs de tiempo de contacto y c) y d) 7 horas de tiempo de contacto. 157
- Figura 3.76 Fotografías MEB de adsorbentes granulares (50% PTP-vidrio pyrex-50% Almidón de papa) con partículas adsorbidas de Pb. a) y b) Parte superior de la columna de adsorción, y c) parte inferior de la misma. Tiempo de contacto: 40hrs. 158
- Figura 3.77. Fotomicrografías MEB de adsorbentes granulares (50% PTP-vidrio pyrex-50Almidón de papa) con partículas adsorbidas de Pb. a) y b) 2 hrs de tiempo de contacto y 3) y 4) 7 horas de tiempo de contacto. 170

- Figura 3.78. Fotomicrografías MEB-FIB de adsorbentes granulares (50% PTP-vidrio pyrex-50Almidón de papa) con partículas adsorbidas de Ni^{2+} . a) Superficie de adsorbente 4000X, b) sección del área de corte 2000X, C) sección transversal del corte 6500X, d) misma sección que c), 12000X, e) otra sección de otro corte, 8000X y f) sección frontal del corte realizado 10000X. 162
- Figura 3.79 Fotomicrografías de adsorbentes en procesos de adsorción con plomo en el modo estático. La concentración de la solución fue de 0.33g/L de solución. El tiempo de contacto correspondió a 7 minutos. 163
- Figura 3.80. Análisis en línea de MEB. Muestra de adsorbente posterior al proceso de adsorción. Las líneas representan el perfil de concentración en cada elemento a lo largo de 100 puntos de análisis (Línea negra). Magnificación 15000X. Modo: Electrones retrodispersados. 165
- Figura 3.81. Fotomicrografías MEB de una muestra de adsorbentes granulares aplicados en los experimentos dinámicos (columnas) con partículas de Pb adsorbidas sobre la superficie del adsorbente sintéticas de experimentos estáticos. Las muestras fueron lavadas y secadas después del proceso de adsorción. a): 250X y b) 5000 X, ambas en modo de electrones secundario en alto vacío. 165
- Figura 3.82. Fotomicrografías MEB de una muestra de una pastilla formada por adsorbentes sintetizados y mezclas idealizadas sintéticas de experimentos estáticos. La muestra fue prensada a 4 toneladas de carga y tratada térmicamente a 900°C Durante 1 hora. 166
- Figura 3.83. Fotomicrografías MEB de una muestra de una pastilla formada por adsorbentes de las 3 secciones mezcladas del experimento dinámico con Plomo. La muestra fue prensada a 4 toneladas de carga y tratada térmicamente a 900°C Durante 1 hora. 166
- Figura 3.84. Espectro de IR para una muestra de adsorbentes saturados con iones de Plomo. 167
- Figura 3.85 Análisis térmico realizado en una muestra de adsorbente utilizado en los experimentos dinámicos con Pb. Análisis de termogravimétrico y análisis térmico diferencial. 169
- Figura 3.86. Modelo poliédrico idealizado de las estructuras de los adsorbentes. 170
- Figura 3.87. Modelo para la exfoliación e intercalación para los compuestos del tipo titanatos en los procesos de adsorción con iones metálicos. 171
- Figura 3.88. Diagramas esquemáticos de los mecanismos involucrados 176



en el proceso de adsorción de los iones de Pb.

INDICE DE TABLAS

	Pág.
<u>Tabla 1.1.</u> Comparación de las principales ventajas y desventajas de los diferentes procesos de separación.	10
<u>Tabla 1.2.</u> Materiales empleados como adsorbentes de metales pesados de Pb y Ni, cantidad de adsorción máxima, agentes modificadores y su fuente.	16
<u>Tabla 1.3.</u> Materiales empleados como adsorbentes de metales pesados de Pb y Ni, cantidad de adsorción máxima, agentes modificadores y sus fuentes. Fuente: Wang Ngah y Hanafiah, 2008.	17
<u>Tabla 1.4.</u> Puntos de fusión de los diferentes titanatos.	22
<u>Tabla 2.1.</u> Materias primas para sintetizar el polititanato de potasio.	36
<u>Tabla 2.2.</u> Proporciones de las mezclas de las materias primas para sinterizar los adsorbentes y rangos de temperatura de tratamiento térmico.	37
<u>Tabla 2.3.</u> Variaciones en peso de los materiales en la síntesis de adsorbentes (el factor variable es la relación PTP/Vidrio).	39
<u>Tabla 2.4.</u> Variaciones en peso de los materiales en la síntesis de adsorbentes (el factor variable es la relación PTP/almidón).	39
<u>Tabla 2.5.</u> Material y equipo utilizado durante la etapa de experimentación.	40
<u>Tabla 2.6.</u> Requisitos para las pruebas de durabilidad química de acuerdo a las normas internacionales JISR-3520 y GOST 10134-82.	49
<u>Tabla 2.7.</u> Material y equipo utilizado para las pruebas de durabilidad química.	49
<u>Tabla 2.8.</u> Materiales Utilizados en la preparación de soluciones sintéticas para los experimentos de adsorción de iones metálicos.	51
<u>Tabla 2.9</u> Variables experimentales del proceso de adsorción.	52
<u>Tabla 3.1.</u> Resultados de distribución de tamaño de partícula para los materiales de partida (Técnica laser-Coulter).	63
<u>Tabla 3.2.</u> Proporciones en el contenido de vidrio pyrex utilizado en las diferentes mezclas para la fabricación de los adsorbentes cerámicos granulares.	72
<u>Tabla 3.3.</u> Resultados estadísticos de la medición por análisis de imágenes de la porosidad de los adsorbentes en verde.	86
<u>Tabla 3.4</u> Composición química de los adsorbentes granulares obtenida por MEB-EDS. El análisis es un promedio en 25 áreas diferentes de las superficies de las fibras.	89
<u>Tabla 3.5.</u> Parámetros cristalinos teóricos para las estructuras del $K_2Ti_6O_{13}$ y $K_2Ti_4O_9$.	91
<u>Tabla 3.6.</u> Composición química de los adsorbentes granulares obtenida por MEB-EDS. El análisis es un promedio en 25 áreas diferentes de las superficies de las fibras	98
<u>Tabla 3.7.</u> Resultados de la medición de pH, en soluciones conteniendo agua destilada y dos diferentes dosis de adsorbente:10 y 15 g/L de adsorbentes basado en PTP-almidón-vidrio.	107

<u>Tabla 3.8</u> Parámetros de adsorción de Pb^{2+} obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir.	124
<u>Tabla 3.9</u> Coeficientes de distribución para las concentraciones 0.1, 0.3, 0.5 y 1.0 g de Pb/L de solución obtenidos en el proceso de adsorción.	128
<u>Tabla 3.10.</u> Cálculo del contenido de sales de iones metálicos en solución, aplicadas en los experimentos de adsorción de tipo estático.	131
<u>Tabla 3.11.</u> Condiciones de operación de experimentos de adsorción de Pb^{2+} en columnas con adsorbentes cerámicos granulares.	144
<u>Tabla 3.12.</u> Composición química (en % en peso) del adsorbente. Resultados de análisis en ocho áreas diferentes.	146
<u>Tabla 3.13.</u> Variables experimentales en las columnas de remoción de plomo en soluciones acuosas conteniendo 155mg de Pb^{2+} /L de solución.	147
<u>Tabla 3.14.</u> Valores de Precipitación de diferentes iones y radios iónicos para las especies involucradas en los experimentos de adsorción. Dean et al., 1972.	155
<u>Tabla 3.15.</u> Concentraciones de iones metálicos en mg/L. Para las composiciones: inicial y final, en sistemas de remoción con adsorbentes granulares.	156
<u>Tabla 3.16.</u> Composición química semi-cuantitativa realizada por la técnica MEB-EDXS, en: adsorbentes saturados, secados, prensados y posteriormente tratados térmicamente.	160
<u>Tabla 3.17.</u> Resultados del análisis semi-cuantitativo de composición química por la técnica MEB-EDXS. El análisis corresponde a una sección tomada al azar de la superficie de una fibra recubierta con especies de Ni^{2+} .	162
<u>Tabla 3.18</u> Resultados del análisis semi-cuantitativo de composición química por la técnica MEB-FIB-EDXS. El análisis corresponde a la sección interior de una fibra, la cual fue seccionada con iones de Ga. El análisis se realizó debajo de una fibra recubierta con especies de Ni^{2+} .	162
<u>Tabla 3.19</u> Análisis por MEB-EDXS, realizado en las muestras de adsorbentes aplicados en los experimentos de adsorción estáticos con iones de Pb.	164
<u>Tabla 3.20.</u> Resultados de mediciones de resistencia a la compresión realizadas en probetas homogenizadas, prensadas y tratadas térmicamente a 900° C. Las muestras se obtuvieron de los adsorbentes empleados en los experimentos dinámicos de remoción de iones de Pb.	168
<u>Tabla 3.21</u> Resultados de análisis químico por la técnica (ICP) en muestras de adsorbentes tratadas a 780 y 900° C.	169

Agradecimientos

Quiero dedicar algunas palabras de agradecimiento a todas aquellas personas que de una forma u otra han contribuido a la realización del trabajo que aquí se presenta.

Quiero expresar mis agradecimientos a mis directores de Tesis, Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal y Dr. Alexander Gorokhovsky por haberme dado la posibilidad de realizar esta Tesis Doctoral, por su dirección y esfuerzos durante la realización de este trabajo y sin cuyos extensos conocimientos científicos no se hubiera podido llevar a cabo.

Quiero dar las gracias al Dr. Gregorio Vargas por haberme brindado su confianza y su total apoyo para la realización de este proyecto de Investigación. Por otro lado, quiero dar también las gracias al Dr. Martín Herrera Trejo por la confianza depositada en mí.

Al Dr. Francisco Paraguay por sus instrucciones y su apoyo en la observación de las muestras en el TEM.

A mis amigos y compañeros de laboratorio. M.C. Tomás Sánchez Monjarás, MC. Esteban Sánchez Martínez., por su amistad, colaboración, apoyo y enseñanzas, sin la cual este trabajo hubiese sido aún más difícil.

Al Dr. Iván Escalante por su valioso apoyo en la revisión de las publicaciones generadas como resultado de esta investigación así como su ayuda con la evaluación en las propiedades mecánicas de las muestras. Gracias También al M.C. Oliver Aguilar por su colaboración en los ensayos practicados.

Al Dr. Cristóbal Noe Aguilar González por su apoyo científico e instrumental brindado para conmigo.

Al Dr. Antonio Francisco Aguilera Carbó (Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro) por su valioso apoyo en los análisis de la técnica de IR.

A los auxiliares de Investigación del CINVESTAV Unidad Saltillo por su contribución en el desarrollo de este proyecto de investigación, los cuales citaré en orden alfabético por laboratorio.

Análisis Químico: Ing. Gerardo Acosta, Lic. Socorro García, T,L,Q. Norma Berlanga T.L.Q Isabel Terrazas González,

Análisis Térmico: M.C. Francisco Botello Rionda.

DRX: M.C. Félix Ortega Celaya.

Fundición: M.C. Erubiel Córdova Rivera y M.C. Francisco Martínez.

Taller Mecánico: T.M. Vicente Cazares Martínez.

Metalurgia Extractiva: Dr. Antonio González Anaya.



Al Dr. Eduardo Palacios, por la asesoría técnica y científica brindada en la Caracterización de las muestras mediante la técnica de Microscopia Electrónica de doble haz.(Instituto Mexicano del Petróleo-IMP).

A la empresa Sabritas Co. por su donativo de almidón de papa, así como por sus finas atenciones hacia un servidor.

A la empresa Quantachrome en la persona del Lic. Oscar Verde por el apoyo en la técnica de Porosimetría de Intrusión de Mercurio.

Al Dr. Prócoro Gomero por su apoyo con los análisis de la técnica BET.

Al todo el personal del CIMAV. Que siempre fueron muy amables conmigo y me proporcionaron todos los recursos solicitados.

Resumen

La finalidad del presente trabajo fue:

- (1) Optimizar la síntesis por fusión de sales, extrusión y tratamiento térmico de adsorbentes cerámicos granulares de polititanato de potasio, utilizando para ello almidón de papa, vidrio Pyrex y precursores de compuestos de titanio.
- (2) Caracterización de los adsorbentes cerámicos granulares sintetizados.
- (3) Evaluación de la capacidad de estos materiales en la remoción de iones metálicos contaminantes en soluciones acuosas.

Los materiales iniciales de los precursores de titanio fueron grado reactivo analítico, con un tamaño menor a $1\ \mu\text{m}$ y fueron procesados por la vía de sales fundidas ($500^\circ\ \text{C}$) en crisoles de alúmina en un horno eléctrico de cámara. Se utilizó un tratamiento de extrusión convencional para el conformado de las pastas y un tratamiento térmico posterior para la recristalización de las fases deseadas. Se estudió la relación de almidón de papa y material cerámico-vidrio pyrex siendo la óptima la de 50:50 % en peso. El tratamiento térmico fue a $1100^\circ\ \text{C}$, durante 1 hora. La finalidad del tratamiento térmico fue refinar la estructura de los adsorbentes cerámicos granulares resultantes y crear superficies con capacidad de intercambio iónico, para la adsorción de iones contaminantes en sistemas acuosos.

Para la determinación de las mejores condiciones de preparación de los adsorbentes cerámicos granulares se consideraron además de la porosidad de los materiales cerámicos obtenidos (formación de una microestructura porosa), las propiedades de adsorción para la remoción de metales pesados en soluciones acuosas y una buena respuesta a la transformación de los iones (adsorbidos-removidos) para una transformación a óxidos cerámicos más estables, inducidos por el tratamiento térmico de los adsorbentes saturados.

Con respecto a las propiedades de adsorción de los materiales adsorbentes obtenidos se observó que las muestras con mayor porosidad obtienen mejores propiedades de adsorción en sistemas con concentración de 0.33g/L de iones contaminantes en soluciones acuosas.

Los iones divalentes utilizados para evaluar la capacidad de remoción fueron Pb^{2+} y Ni^{2+} . Para los sistemas de adsorción multi-componente de iones metálicos en lodos de níquelado residuales, la mejor capacidad de remoción fue de 1.3g de Ni removidos por cada 10 g de adsorbente.

Abstract

The purpose of this study was:

- (1) To optimize the synthesis by molten salts, extrusion and heat treatment of granular ceramic adsorbents of potassium polytitanates, using potato starch, pyrex glass® and titanium precursor compounds.
- (2) Characterization of granular ceramic adsorbents synthesized.
- (3) Evaluation of the ability of these materials in the removal of contaminating metal ions in aqueous solutions.

Starting materials were titanium precursors, analytical reagent grade, with a size less than 1 μm and were processed by means of molten salts (500 ° C) in alumina crucibles within an electric chamber furnace. Conventional processing to form extruded paste was used, and a subsequent heat treatment for recrystallization of the desired phases was applied to extruded material. The potato starch and ceramic-glass Pyrex ratio was studied, and best results were obtained for 50:50% by weight. Heat treatment was at 1100 ° C during 1 hour. The purpose of heat treatment was to refine the structure of the resulting granular ceramic adsorbents and create surfaces with ion exchange capacity for the adsorption of metallic contaminant ions in aqueous systems.

To determine the best conditions for the preparation of ceramic granular adsorbents, besides porosity properties, the adsorption capacity for heavy metal removal from aqueous solutions was evaluated as well as the response to the transformation of the ions (adsorbed-removed) for a transformation to more stable ceramics oxide induced by heat treatment of saturated adsorbents.

The divalent ions used to assess the capacity of removal were Pb^{2+} , and Ni^{2+} . For adsorption systems multi-component metal ions in sludge nickel waste the best removal capacity was 1.3 g Ni / L removed per 10 g adsorbent.

Adsorbent materials synthesized showed that the samples with higher porosity have better adsorption properties in systems with concentration of 0.33g / L of contaminant ions in aqueous solutions.

CAPITULO I

1.1 Introducción.

Los titanatos de potasio son los materiales que tienen muchas propiedades atractivas para diversas aplicaciones. Los cristales del tetra-titanato de potasio ($K_2O \cdot 4TiO_2$) tienen la estructura laminada. Los iones de potasio se encuentran fijados débilmente en su estructura, este tipo de estructuras encuentran su aplicación en la producción de adsorbentes e intercambiadores iónicos. Debido a la morfología de las partículas del material, no presentan buenas propiedades mecánicas.

Por otro lado, los cristales de hexa-titanato de potasio ($K_2O \cdot 6TiO_2$) tienen la estructura tubular y se caracterizan por sus buenas propiedades mecánicas, resistencia química y térmica. Estas propiedades soportan sus aplicaciones como aditivo en la producción de los materiales compósitos reforzados y termoaislantes. Sin embargo, la forma fibrosa de los cristales de hexa-titanato de potasio imparte propiedades carcinogénicas y limitan sus aplicaciones en producción de diferentes materiales por el alto riesgo en su manipulación.

En las investigaciones previas, realizadas en Cinvestav Unidad Saltillo, se desarrolló un nuevo tipo de titanatos de potasio llamados "polititanatos de potasio". Estos compuestos tienen la forma de cristales no fibrosa y una relación de TiO_2/K_2O regulada en el rango de 4 a 9 a través de la variación de la relación durante la síntesis. Los cristales de polititanato de potasio son de fácil manejo en las operaciones comunes de tecnología cerámica y no presentan peligro en su manejo. Su tratamiento térmico desde 900 hasta 1200 °C conduce a la recristalización con la formación de diferentes mezclas de tetra-titanato y hexa-titanato de potasio.

Con estos materiales a base de polititanatos de potasio se pueden producir materiales cerámicos con la porosidad regulada así como la relación regulada de fases cristalinas de tetra-titanato y hexa-titanato de potasio. Esta combinación permite la producción de adsorbentes cerámicos los cuales se caracterizan por propiedades mecánicas y de adsorción que pueden ser moduladas en función de las condiciones de síntesis. Entonces, se puede proponer que los cerámicos porosos con alta área de superficie interna, obtenidos a base de polititanatos con altas relaciones de TiO_2/K_2O , podrían caracterizarse por una alta resistencia mecánica, resistencia térmica y durabilidad química, lo que permitiría utilizarlos como filtros cerámicos para los medios agresivos a altas temperaturas.

Por otro lado, los cerámicos porosos, obtenidos a base de polititanatos de potasio con relación menor a TiO_2/K_2O , podrían ser promisorios como adsorbentes porque contienen tetra-titanato de potasio, como la fase principal

adsorbente, y hexa-titanato de potasio, como reforzamiento que aumente sus propiedades mecánicas.

1.2 Antecedentes.

1.2.1 Contaminación de agua por metales pesados.

En la industria de transformación, el uso del agua tiene funciones diversas en las diferentes etapas del proceso. Casi todo proceso industrial requiere hacer uso del agua en una u otra operación. Así, en cada proceso, las sustancias contenidas en el agua, estén presentes naturalmente o se hayan agregado, pueden causar perturbaciones fisicoquímicas. En el proceso de recubrimientos metálicos, es necesario acondicionar la superficie con soluciones acuosas, primero con una solución alcalina y posteriormente con una ácida. Después, se realiza el depósito electrolítico o electroless del metal, mediante otra solución acuosa rica en sales metálicas; luego, ya formada la cubierta metálica, las piezas recubiertas se lavan bien con agua, para eliminar toda la solución contenida en los baños del proceso de recubrimiento; posterior al lavado, se colectan las soluciones de enjuague, los principales componentes de este desecho industrial son ácidos, álcalis, metales pesados, cianuros y sólidos. En los desechos generados por la industria de los recubrimientos, el 20% son sólidos y el 80% agua.

Los metales pesados normalmente se encuentran contenidos en el agua superficial procedente de actividades comerciales e industriales y tienen que eliminarse, si el agua residual se va a reutilizar.

Los metales pesados son elementos metálicos con gran peso atómico, por ejemplo: mercurio, cromo, cadmio, arsénico, plomo, cobre, zinc y níquel. En bajas concentraciones pueden afectar a los seres vivos y tienden a acumularse en la cadena alimenticia.

La mayoría de los elementos de la tierra, están ampliamente distribuidos en la litósfera, la hidrósfera y la atmósfera. El hombre está expuesto a estos elementos cuando come sus alimentos, bebe agua y respira el aire. Algunos de estos elementos son benéficos y esenciales para sus procesos vitales, aunque solo se encuentran en cantidades muy pequeñas en los tejidos del cuerpo, algunos en cantidades traza como cobalto, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, vanadio, estroncio, zinc; mientras que otros son tóxicos. Los metales pesados con potencial para causar daños a la salud cuando están presentes en sistemas acuíferos superficiales son: cadmio, cromo, mercurio, plomo, arsénico y antimonio, etc.

Todos los metales pesados existen en aguas superficiales en forma coloidal, de partículas y de fases disueltas, pero, las concentraciones en disolución son bajas generalmente. El metal en partículas y formas coloidales puede encontrarse en: 1) hidróxidos, óxidos, silicatos o sulfuros, ó 2)

adsorbidos en la arcilla, en la materia orgánica. Las formas solubles generalmente son iones, quelatos o complejos órgano-metálicos no ionizables. La solubilidad de trazas de metales en las aguas superficiales, esta controlada predominantemente por el pH, por el tipo de concentración de los ligandos en los cuales el metal puede absorberse, y por el estado de oxidación de los componentes minerales y el ambiente rédox del sistema entre otros parámetros.

Todos los metales tienen niveles máximos aceptables de concentración, por encima de los cuales resultan tóxicos. La toxicidad de un metal depende de su vía de administración y del compuesto químico al que está ligado. La combinación de un metal con un compuesto orgánico puede aumentar o disminuir sus efectos tóxicos sobre las células. En cambio, la combinación de un metal con el azufre, en forma de sulfuro, da lugar a un compuesto menos tóxico que el hidróxido u óxido correspondiente, debido a que el sulfuro es menos soluble en los humores corporales que el óxido.

La toxicidad suele resultar: cuando el organismo se ve sometido a una concentración excesiva del metal durante un periodo prolongado, o cuando el metal se presenta en una forma bioquímica ó cuando el organismo lo absorbe por vía inusitada.

El problema esencial que plantean los metales pesados, es el de que, muchos de ellos se han utilizado durante siglos y son fundamentales para industrias importantes, pero pueden perjudicar la salud humana y transformar el equilibrio de los sistemas ambientales, si se permite que alcancen concentraciones excesivas en el agua de suelo y aire.

Existen tres tipos principales de fuentes de emisión de metales en el medio ambiente. El más evidente es el proceso de extracción y purificación: minería, fundición y refinación. El segundo, menos conocido, es la emisión de metales al quemarse combustibles fósiles como: el carbón. Tales combustibles contienen cadmio, plomo, mercurio, níquel, vanadio, cromo y cobre. La tercera fuente, la más diversa, es la producción y utilización de productos industriales que contienen metales, que aumenta al descubrirse nuevas tecnologías y aplicaciones.

Los metales siguen diferentes vías y ciclos en el medio ambiente, y algunos de ellos experimentan transformaciones. Algunas plantas y animales invertebrados acumulan metales hasta niveles potencialmente tóxicos. Cuando se formulan juicios sobre la inocuidad de una determinada descarga con contenido metálico en el medio ambiente, es preciso considerar la posibilidad de que se produzca tal acumulación y transformación.

A continuación se presentan las características principales del plomo y níquel que son objeto de este estudio.

1.2.2 Plomo.

El plomo (Pb) es un metal pesado como el mercurio, constituye un elemento tóxico que se acumula en el cuerpo conforme se inhala del aire o se

ingere con los alimentos y/o el agua. El plomo se ha empleado durante muchos siglos para fabricar tuberías de agua y utensilios de cocina. En realidad, el plomo es un elemento bastante raro en la litosfera. El porcentaje de plomo en la corteza terrestre es de alrededor de 0.00002 %. Los depósitos de mineral de plomo presentes en la galena, PbS, se utilizan como fuentes para obtener este elemento. El plomo tiene un bajo punto de fusión y es un metal bastante suave.

Debido a su maleabilidad, el plomo se procesa fácilmente por vaciado y se le da forma con suma facilidad y se puede mezclar con otros metales para formar aleaciones útiles. Este metal se usa en una gran variedad de productos incluyendo baterías de almacenamiento de electricidad, compuestos químicos antidetonantes para la gasolina, pigmentos, pinturas y vidriados cerámicos. La mayor parte de este metal se emplea en baterías y en gran parte se recupera, de tal manera que el plomo se puede reutilizar. La amenaza ambiental proviene principalmente del plomo que se utiliza en los compuestos químicos.

La dosis mortal de plomo absorbido se calcula en 0.5 mg. La acumulación y toxicidad aparecen si se absorben más de 0.5 mg por día. La vida media del plomo en los huesos es de 32 años y en el riñón de 7 años. El límite de exposición para el plomo en la atmósfera es de 0.15 mg/m³. El límite de exposición del plomo en la comida es de 2.56 mg/Kg.

1.2.3 Níquel.

La solubilidad de los compuestos de níquel en agua, es un importante factor en todas las rutas de absorción, es variable, así los cloruros, sulfatos y nitratos de níquel son solubles en agua, mientras que los carbonatos, sulfuros y óxidos de níquel no lo son. En los sistemas biológicos el níquel disuelto, puede formar complejos y ligarse a la materia orgánica. Este elemento y sus diferentes compuestos, se encuentran ampliamente distribuidos en el ambiente, incluyendo plantas y animales usados para el consumo humano.

Se ha reportado que exposiciones prolongadas a níquel soluble a concentraciones del orden de 1 mg/m³ puede causar marcado incremento en el riesgo relativo de cáncer pulmonar, pero el riesgo relativo en trabajadores expuestos a niveles medios de níquel metálico de cerca de 0.5 mg/m³ es de aproximadamente 1.013.

El riesgo de cáncer, para un nivel de exposición dado, parece ser superior para los compuestos de níquel metálico y posiblemente para otras formas.

El níquel es un elemento que se encuentra por doquier, los suelos típicos contienen entre 10 y 100 mg de níquel por Kg. Muchas sales de níquel son solubles en el agua, por lo que puede dar origen a la contaminación de este recurso; han existido problemas importantes relacionados con la descarga industrial de efluentes que contienen compuestos de níquel, en cursos de

agua. Se tienen informes de niveles de níquel que han alcanzado hasta 1 mg/L en aguas superficiales.

El tratamiento convencional del agua remueve algo de níquel, de manera que los niveles de agua tratada son generalmente más bajos que los de agua sometida a tratamiento. En algunos estudios globales se han podido identificar los niveles de níquel, especialmente cuando las instalaciones interiores se emplean piezas niqueladas. En muy raras ocasiones se hallan niveles en el agua potable con niveles de 0.5 mg/L. Si se supone que el consumo de agua es de 2 litros al día, la exposición humana al níquel por esta vía no excedería de ordinario de 10-20 µg /día.

Se ha comprobado que ciertos compuestos de níquel son carcinógenos, en experimentos con animales, no obstante, normalmente no se considera que los compuestos solubles de níquel sean carcinógenos ni para las personas ni para los animales. La norma vigente en el país establece una CMA = 0.02 mg/L.

1.3 Procesos de purificación del agua.

Los contaminantes del agua pueden ser gases de la atmósfera, minerales, materia orgánica, materiales biológicos y todo tipo de material usado para almacenarla y transportarla. De acuerdo al tipo y tamaño de los contaminantes que se quiera separar o remover será el tipo de proceso de aplicación que se aplique.

A continuación se describen algunos de los procesos importantes de purificación-separación de donde se utilizan membranas y adsorbentes basados en carbones activados. También se describen algunas ventajas y desventajas que dichos procesos poseen.

1.3.1 Osmosis Inversa (OI)

Osmosis es el fenómeno que consiste en el paso recíproco de líquidos de distinta densidad a través de una membrana semipermeable que los separa. Este proceso se inventó en 1959 y es uno de los más importantes métodos de purificación, forma parte del tipo de membranas de filtrado con flujo cruzado. En este proceso se remueven tanto los orgánicos disueltos como sales, usando un mecanismo diferente de separación.

El proceso OI fue el primer proceso de membrana de flujo cruzado que se comercializó ampliamente. OI remueve la mayoría de los compuestos orgánicos y hasta el 99% de todos los iones. Por analogía cuando se ponen en contacto dos soluciones de concentraciones diferentes de un determinado soluto (por ejemplo sales) y se genera un flujo de solvente (por ejemplo agua) desde una solución más diluida a la más concentrada, hasta igualar las concentraciones de ambas. Si se pone en contacto, a través de una membrana, agua salada y agua destilada se obtendrá un equilibrio entre ambas y quedarán moderadamente saladas (Figura 1.1). El agua que atraviesa

la membrana es "empujada" por la presión osmótica de la solución más salada y el equilibrio del proceso se alcanza cuando la columna hidrostática iguala dicha presión osmótica.

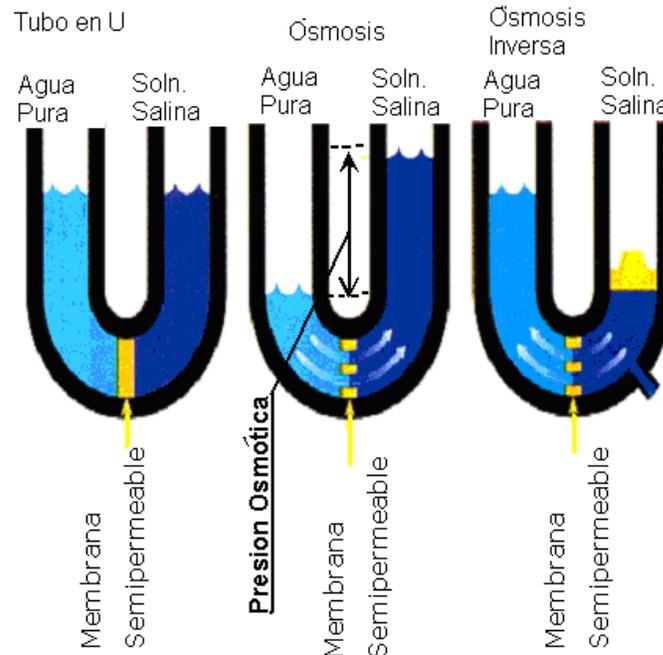


Figura 1.1 Procesos de ósmosis y ósmosis inversa

De aquí se deduce que si el interés en el tratamiento es obtener una corriente de agua lo más diluida posible, se deberá invertir el fenómeno. Para ello hay que vencer la presión osmótica natural mediante la aplicación en sentido contrario de una presión mayor.

1.3.2 Nanofiltración (NF)

Los equipos de NF remueven los compuestos orgánicos en el rango de 250 a 1000 de peso molecular, rechazando algunas sales (normalmente divalentes) y permitiendo el paso a menores presiones que el OI.

1.3.3 Ultrafiltración (UF)

El UF es similar a OI y NF, pero se define como un proceso de flujo cruzado que no rechaza iones. Desecha solutos arriba de 1000 daltons (peso molecular). Debido a su tamaño de poro más grande en la membrana, UF requiere de menos diferencia de presiones: de 10 a 100 psig (0.7 a 6.9 bar); UF remueve orgánicos grandes, coloides, bacterias y pirógenos.

1.3.4 Microfiltración (MF)

Los purificadores de este tipo combinan las ventajas del microfiltrado y las de desinfección, siendo efectivos contra todos los microorganismos presentes en el agua. Pueden utilizarse en aguas turbias, sucias, lugares que no nos ofrezcan buenas garantías de higiene y sobretodo en países con alto riesgo a contraer enfermedades (países en vías de desarrollo).

Las membranas de microfiltrado MF son filtros en el rango desde 0.1 y hasta 3 micras. Están disponibles en polímeros, metales y discos de membrana de cerámica o cartuchos de filtro plegado. Las membranas de flujo cruzado se fabrican en varias configuraciones, tubular, de fibra perforada, y de hoja plana o espiral.

En la Figura 1.2 se presenta un resumen de los métodos de purificación así como los diferentes procesos de separación de partículas, además se presenta su escala de examinación (tipos de microscopios utilizados para su observación).

Los metales pesados son, en mayor parte, responsables de los métodos de los tratamientos prácticos que se han desarrollado y utilizado para purificación de agua y las operaciones de recuperación de especies metálicas. Los métodos de tratamiento en los que se debe incluir: precipitación química, cementación, electrodeposición, extracción de solventes, osmosis inversa e intercambio iónico.

1.3.5 Clasificación de los procesos de separación.

La importancia del conocimiento de las escalas en los procesos de separación-tratamiento del agua, juega un rol muy importante en los procesos de adsorción de iones metálicos contenidos en soluciones acuosas. Esto es debido a que de esta manera se puede conocer el tipo de material, por el que se pueden tratar los iones metálicos. Dichos tratamientos pueden llevarse a cabo por medio de soluciones acuosas o en forma de lodos o minerales. Además se debe ser muy específico al relacionar los tipos de contaminantes contenidos en los diferentes tipos de agua. Como se puede observar en la figura 1.2, se presenta una carta de clasificación estándar de tamaños de filtrado de algunos materiales comunes y sus escalas (unidades en Angstroms para los diferentes tipos de procesos de separación). También se presentan materiales que se observan de manera macro y micro-molecular en diferentes tipos de los microscopios ópticos y electrónicos.



Tecnología	Ventajas	Desventajas	Referencias
<u>Precipitación Química</u>	Proceso simple No exclusivo de metales Proceso Barato	Generación de lodos conteniendo metales. Alto costo de confinamiento de lodos Alto costo de mantenimiento	Aderhold et al., 1996.
<u>Intercambio Iónico</u>	Selectivo a metales Tolerancia de pH limitada Alta regeneración	Alto costo de capital inicial Alto costo de mantenimiento	Aderhold et al., 1996.
<u>Coagulación-Floculación</u>	Capacidad de inactivación bacterial Buena retención de lodos buenas características de deshidratación	Consumo químico Aumento en la generación del volumen de lodos	Aderhold et al., 1996.
<u>Flotación</u>	Selectivo a metales Tiempos de retención bajos Remoción de partículas pequeñas	Alto costo de capital inicial Altos costos de operación y mantenimiento.	Rubio et al., 2002.
<u>Filtración en membrana</u>	Baja generación de residuos sólidos Bajo consumo químico. Poco espacio requerido. Posibilidad de ser selectivo a metales	Alto costo de capital inicial Alto costo de operación y mantenimiento. Membranas Sucias Flujo de velocidad limitada	Madaeni y Mansourpanah., 2003. Qin et al., 2002.
<u>Tratamiento Electroquímico</u>	No requiere químicos y puede ser diseñada para tolerar los sólidos en suspensión. Selectividad metálica moderada. Tratamiento a efluentes con $>2000\text{mg/dm}^3$	Alto costo de capital inicial de producción de H_2 (en algunos procesos) Procesos de filtración por flocs	Kongsricharoern y Polprasert., 1995. Kongsricharoern y Polprasert., 1996.
<u>Adsorción</u>	Para gran variedad de contaminantes específicos Alta capacidad Rápida cinética	El rendimiento depende del tipo de adsorbente Derivatización química para mejorar su capacidad de sorción	Crin, 2005.
	Posible selectividad dependiendo del adsorbente	M.C Miguel Ángel Aguilar González	

Tabla 1.1. Comparación de las principales ventajas y desventajas de los diferentes procesos de separación.

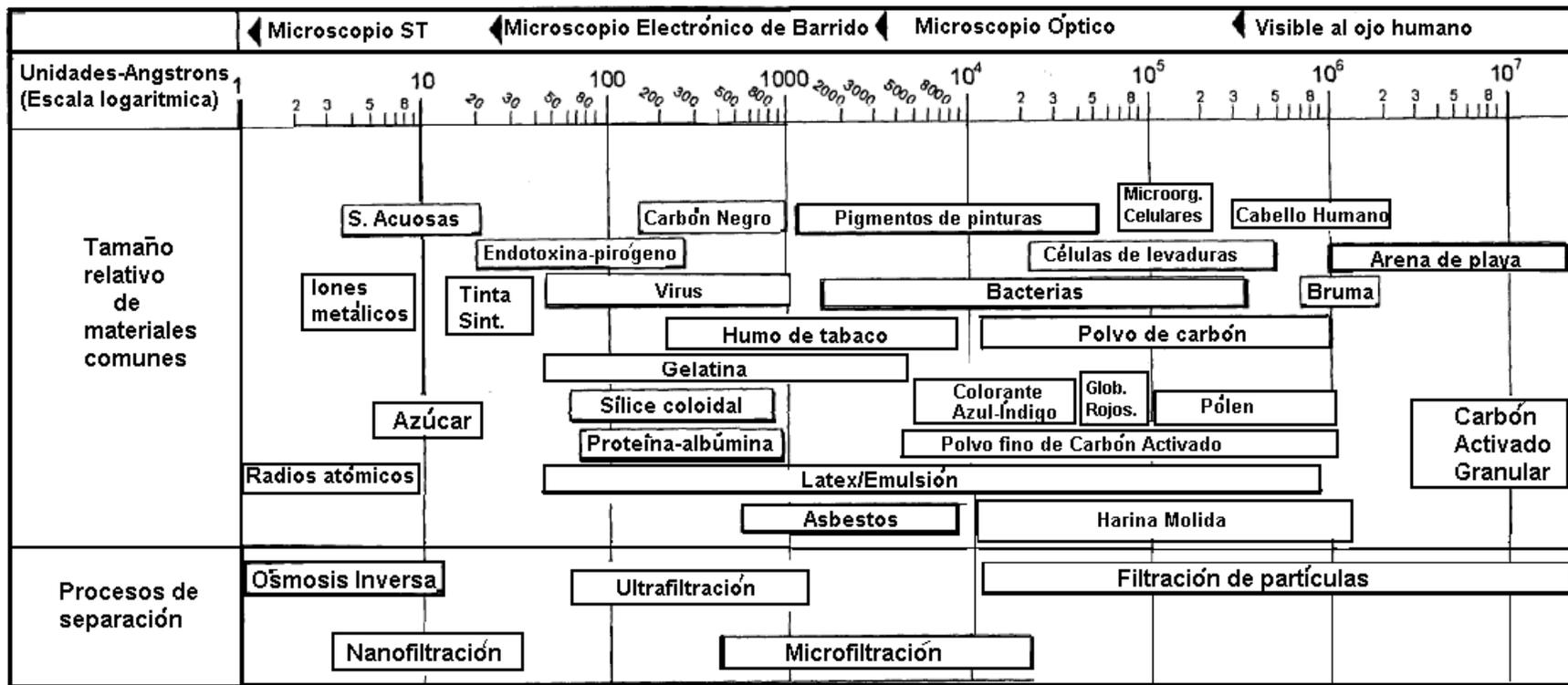


Figura 1.2. Carta de clasificación de tamaños de filtrado de algunos materiales comunes y escalas para tipos de procesos de separación. Fuente: Osmonics, Inc.

1.4 Adsorbentes comerciales y desarrollados para purificación de aguas contaminadas.

1.4.1 Carbón Activado.

Carbón activado es el nombre comercial de un grupo de carbones que se caracterizan por tener una estructura porosa y una superficie interna elevada. La producción de carbón activado está muy vinculada a la purificación de productos y a la protección del medio ambiente. De hecho, su uso principal es la eliminación de impurezas de gases y líquidos mediante adsorción.

El tamaño de los microcristales en el carbón activado es del orden de cien veces más pequeño que en el grafito, y las láminas de carbono están apiladas de forma irregular como se muestra en la Figura 1.3. Esta microestructura tan desordenada deja entre las láminas unos huecos con forma de rendija de dimensiones moleculares, denominados microporos. Por otra parte, el carbón activado se caracteriza por tener una estructura de poros ramificada, donde los microporos (con tamaño inferior a 2nm), los mesoporos (con tamaño comprendido entre 2 y 50nm) y los macroporos o poros de mayor tamaño, están conectados.



Figura 1.3. Esquema de la microestructura de un carbón activado (Harry Marsh y Francisco Rodríguez Reynoso en Activated carbón, Ed. Elsevier 2006.)

Las propiedades adsorbentes se deben, principalmente, a la alta superficie interna del carbón activado: las moléculas de gas o de soluto se mueven desde el fluido al interior de la partícula y se unen a la superficie del carbón principalmente por fuerzas de dispersión, de forma que la concentración del gas o del soluto en la interfase se hace más alta que la del fluido. Puesto que la mayor parte de la superficie del carbón activado reside en los microporos, son éstos los responsables principales de su capacidad de adsorción.

El tamaño de partícula de los carbones activados es importante, porque si el carbón activado está en polvo afecta a las propiedades de filtración, y si

es granular el tamaño de partícula y el coeficiente de uniformidad influye en la resistencia al flujo de gas o líquido a través del lecho como se menciona en el apartado de adsorbentes granulares de este trabajo.

Además, la forma de aplicarlo es muy versátil y no requiere inversión; el carbón activado en polvo se adiciona al agua formando una suspensión, habitualmente en el tanque donde se adiciona el coagulante, y se elimina a la vez que otras sustancias por sedimentación o filtración.

La principal desventaja económica de los carbones activados, radica en su proceso de obtención no tanto en la forma de su aplicación. Otra desventaja importante es que sí los lechos de carbón activado operan durante largas temporadas, del orden de meses, se vuelve probable que desarrollen alguna actividad biológica en su interior, ya que se está adsorbiendo materia natural biodegradable.

La optimización de la distribución del tamaño de poro, es muy importante para el control de equilibrio y la dinámica de fisorción (Ruthven et al., 1984 y Do et al., 1993). En vista de la importancia comercial, se brinda atención especial a la presentación e interpretación de los datos de adsorción. La mayoría de las discusiones en la literatura se ha enfocado, en el área superficial externa e interna y en la distribución del tamaño de partícula meso y micro-porosa. El comportamiento de un adsorbente depende de sus propiedades físico-químicas y de las diferentes formas estructurales de éste dependerán también sus propiedades de adsorción en los carbones activados.

1.4.2 Adsorción sobre la superficie de Carbón activado

Actualmente se utiliza ampliamente la adsorción en la interfase solución-carbón en el tratamiento de agua, en tratamientos de decoloración, recuperación de oro, etc. (Derbyshire et al., 1995). Además de esas aplicaciones bien definidas, se ha mostrado un interés considerable en la utilización del carbón activado en la remoción de un amplio rango de contaminantes tales como: hidrocarburos aromáticos, ácidos húmicos y iones de metales pesados (Costa et al., 1998, y Yousef et al., 1996) y en el tratamiento de residuos radioactivos (Qadeer et al., 1997).

En el campo de tratamiento de aguas residuales, se da atención especial a la remoción de materiales inorgánicos peligrosos, tales como los metales pesados, incluyendo: Hg, Cr, Mo, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Ur, Au, As, Ba, Fe y V.

Sin embargo, el problema central para la adsorción de iones en medios acuosos, es la comprensión de los mecanismos por los que las especies iónicas llegan a adherirse a la superficie del carbón. El fenómeno es más complejo que la adsorción simple, comparado, relativamente, con la adsorción del dióxido de carbono en la fase gaseosa o el yodo molecular (I_2) de la fase líquida.

Existen tres hipótesis de adsorción en carbones activados en soluciones acuosas, La primera es que el proceso contiene interacciones electrostáticas adsorbato-adsorbente y que es totalmente dependiente de la existencia de funcionalidad en las superficies de carbón. La segunda hipótesis, sugiere que con una microporosidad cerrada en su mayor proporción, se mejora el

potencial de adsorción y existe mayor intensidad del adsorbente para adsorber o retener iones. La tercera hipótesis se basa en la dureza o suavidad de los ácidos y las bases involucradas, esto fue sugerido por Alfarrá et al., 2004 y es una respuesta a la naturaleza anfotérica de las superficies del carbón.

La formación de complejos superficiales de oxígeno y sus factores de operación fueron estudiados (Dastgheib y Rockstraw, 2002) para 11 iones diferentes. Algunas investigaciones de adsorción han detectado la presencia de diferentes grupos funcionales superficiales en el carbón activado, especialmente, los grupos de oxígeno que guían a la adsorción de iones de metales pesados. (Al-Asheh et al., 2003; Naseem y Tahir, 2001).

1.4.3 Otros tipos de adsorbentes tradicionales

Además de los diferentes tipos de carbones activados, existen reportados en la literatura diferentes tipos de materiales adsorbentes interactuando en soluciones acuosas con iones de metales pesados. Entre los que destacan las arcillas y los diferentes tipos de silicatos, así como las zeolitas y cenizas volantes, dichos materiales poseen altas áreas superficiales así como propiedades adecuadas para la adsorción. Van Olphen, 1976; Van Damme, et al., 1985 han estudiado las arcillas como medios de adsorción para la remoción de elementos metálicos.

Las zeolitas de aluminosilicatos pueden considerarse como los miembros más importantes y bien establecidos de una clase especial de adsorbentes microporosos, en los cuales la porosidad es intracrystalina. Aunque las zeolitas se han conocido por más de 200 años, su valor potencial como adsorbente de alta selectividad, fue estudiado por primera vez hace 50 años (Barrer, 1945, 1978). El estudio de zeolitas sintéticas porosas inició algunos años después (Breck et al., 1956), siendo actualmente una opción comercial de importancia.

Las zeolitas o tamices moleculares han obtenido gran importancia tecnológica para catálisis, separación de gases y muchas otras aplicaciones. Estos materiales actualmente se utilizan como catalizadores industriales para reacciones tales como la reducción del peso molecular de las parafinas y la isomerización y la separación de compuestos aromáticos (Tomas y Theocharris, 1989; Thomas, 1995, Martens et al., 1997).

En la tabla 1.2 se presenta una revisión de la capacidad de adsorción en diferentes tipos de materiales adsorbentes que han sido empleados en remoción de iones metálicos. Los trabajos contenidos en la tabla 1.2 son materiales derivados de procesos industriales y fibras vegetales orgánicas de alimentos y carbones producidos por diferentes tipos de maderas. Además para la remoción de Pb, Cu y Ni se han utilizado fibras vegetales tales como: fibra de trigo, materiales derivados de ácidos orgánicos, adsorción en arcillas y en materiales zeolíticos. En la misma tabla se indica el agente modificador así como la fuente y el año de publicación.

En la mayoría de los trabajos reportados por adsorbentes, ya sean carbones activados o de otro tipo, la forma de reportar los resultados correspondientes a la medición de las propiedades de adsorción es muy



Introducción

heterogénea, debido a esto, en la revisión bibliográfica que se hace en este apartado (Tablas 1.2 y 1.3) únicamente se consideraron los resultados y parámetros más importantes de cada proceso.

Adsorbente	Agente modificador	Metal	Q _{max} (mg/g)	Fuente
Cascarilla de arroz	Ácido Tartárico	Pb(II)	120.48	Wong et al., 2003b.
Aserrín.	Hidróxido de sodio	Ni(II)	10.47	Rehman et al., 2006.
Aserrín (Roble)	Ácido clorhídrico	Ni(II)	3.37	Argun et al., 2007.
Aserrín (Pino)	Formaldehído en ácido sulfúrico	Pb(II)	9.78	Taty-Costodesn et al., 2003
Aserrín (Nogal)	Formaldehído en ácido sulfúrico	Ni(II)	6.43	Bulut y Tez, 2003
		Pb(II)	4.48	
		Ni(II)	9.87	
Cáscara - cacahuete	Ácido sulfúrico	Pb(II)	29.14	Li et al., 2006 ^a
Fruta de Jack	Ácido clorhídrico	Pb(II)	17.4	
Fibra de yute	Naranja Reactivo 13	Ni(II)	5.26	Shukla y Pai, 2005 ^a
	Peroxido de Hidrogeno	Ni(II)	5.57	
	Sin modificar	Ni(II)	3.37	
Tallo de Plátano	Formaldehído	Pb(II)	91.74	Neoline et al., 2005.
Granos Consumidos.	Ácido clorhídrico	Pb(II)	35.5	Low et al., 2000.
Imperata Cilíndrica	Hidróxido de sodio	Pb(II)	15.5	Hanafiah et al., 2006.
Alfalfa Biomasa	Hidróxido de sodio	Pb(II)	89.2	Tiemann et al., 2002.
Helecho marino	Peróxido de Hidrógeno-cloruro de magnesio	Pb(II)	228	Ganji et al., 2005.
Bagazo de caña de azúcar	Bicarbonato de sodio	Pb(II)	196	Junior et al., 2006.
	Etilendiamina	Pb(II)	164	
	Trietilentetramina	Pb(II)	313	
Bagazo de ceniza volante	Peróxido de Hidrogeno	Pb(II)	2.5	Gupta y Ali, 2004.
Espiga de palma	Ácido acético	Pb(II)	52.86	Wankasi et al., 2006.
Cáscara Cacahuete	Naranja Reactivo 13	Ni(II)	7.49	Shukla y Pai, 2005b.
Cáscara de nueces	ZnCl ₂	Ni(II)	62.5	Kadirvelu et al., 2001.

Tabla 1.2. Materiales empleados como adsorbentes de metales pesados de Pb y Ni, cantidad de adsorción máxima, agentes modificadores y su fuente. Fuente: Wang Ngah y Hanafiah, 2008.

Adsorbente	Agente modificador	Metal	Q_{max} (mg/g)	Fuente
Escamas y Escorias de alto horno	Acido Clorhídrico	Pb	0.5	Martín et al., 2005.
Acido Algínico modificado magnéticamente	S/M	Pb	1.45mmol/g	Choon et al., 2006.
Carbón Activado de Albaricoque	Carbonato de potasio	Ni(II)	101.1	Erdogan et al., 2005.
Crisálidas de gusano de seda	S/M	Pb(II)	88	Paulino et al., 2006.
		Ni(II)	80	
Fibra de Trigo	Ácido Sulfúrico	Pb(II)	87.7	Bulut et al., 2005.
Carbón derivado de aserrín pulpa y bagazo de residuos agrícolas	S/M	Pb(II)	250	Ayyappan et al., 2005.

Tabla 1.3. Materiales empleados como adsorbentes de metales pesados de Pb y Ni, cantidad de adsorción máxima, agentes modificadores y sus fuentes. Fuente: Wang Ngh y Hanafiah, 2008.

1.5 Mecanismos de adsorción de los metales pesados en diferentes adsorbentes.

La remoción de iones metálicos de soluciones acuosas por adsorción es altamente dependiente del pH de la solución, y afecta la carga superficial del adsorbente así como el grado de ionización y clasificación de especies del adsorbato. (Gundog et al., 2004; Ho y McKay, 1999). La mayoría de los investigadores que se han dedicado a la adsorción de metales pesados, han indicado que la disminución en la sorción a valores de pH ácidos, puede deberse a la competencia con los protones para sitios activos. A valores de pH alcalinos pueden surgir otros efectos para algunos procesos tales como: la presencia predominante de especies hidratadas de metales pesados, los cambios en la carga superficial y la precipitación de la sal apropiada. (Blázquez et al., 2005; Sarin y Pant, 2006; Kumar y Bandyopadhyay, 2006).

A continuación se presenta una revisión de algunos trabajos donde se ha estudiado el mecanismo de adsorción de algunos metales pesados en diferentes adsorbentes empleados.

Kula, et al., 2008, estudiaron los mecanismos del proceso de adsorción de iones de Cd en carbones activados derivados de huesos de Oliva. Ellos investigaron los comportamientos de: la dosis del adsorbente (1g/50ml de adsorbente), la temperatura (3 temperaturas diferentes), el tiempo de equilibrio (60min) y el pH (mayor que 6). Los resultados que obtuvieron fueron apropiados para los modelos isotérmicos de Langmuir y Freundlich. Además calcularon los parámetros termodinámicos, la energía libre estándar, la entalpía y la entropía estándar, de los procesos de adsorción. También investigaron el mecanismo de adsorción a través de varios modelos cinéticos de adsorción tales como: el modelo cinético de pseudo primer orden, modelo cinético de pseudo segundo orden y el modelo de difusión intra-particular.

Los experimentos los llevaron a cabo con 15 mg/L con diferente concentración de colorante basado en carbón activado de hueso de aceituna identificado como: ACOS2 (carbón activado de hueso de olivo), y el rango dosis de materia prima de hueso de olivo desde 0.125 to 1.5 g/50 ml para determinar el efecto de la proporción sólido: líquido en la adsorción. Los experimentos de adsorción se llevaron tipo batch. El tiempo de agitación de las muestras fue de 200 minutos a las temperaturas de 20, 30 y 40 °C.

El hecho de que la cantidad removida de Cd(II) a un pH bajo haya sido considerablemente mas baja, fue atribuida a la competencia entre los sitios activos de los iones Cd^{2+} and H^+ en la superficie del adsorbente. Algunos investigadores han reportado resultados similares (Mohan y Singh, 2002; Ajmal et al., 2003; Blázquez et al., 2005).

Después de obtener el valor de pH =7 en los experimentos, el valor del pH durante la adsorción se incrementó hasta pH=9. En este valor de pH la remoción óptima fue de 95%. Entonces la disminución en la adsorción tendió a observarse a valores de pH mayores que 9, debidos a la formación de hidróxidos complejos solubles. Esto se atribuyó a que los iones OH^- en medios alcalinos afectaron primero a los productos hidrolizados $\text{Cd}(\text{OH})^+$, y

posteriormente a los complejos hidrolizados $\text{Cd}(\text{OH})_2$. También, esos efectos disminuyeron la adsorción. Estos resultados coincidieron con lo publicado por Blázquez, et al., 2005. También, el rendimiento ganado por el adsorbente de carbón activado derivado de hueso de olivo, en todos los valores de pH fue mucho más alto que el rendimiento aportado por la materia prima inicial. Esta diferencia fue explicada considerando la naturaleza del adsorbente. El área superficial del carbón activado es más alta que la del material inicial y contiene un gran número de grupos funcionales. Además, la adsorción de iones metálicos puede relacionarse al tipo y estado iónico de esos grupos funcionales. (Mohan y Singh, 2002; Ajmal et al., 2003).

Se ha reportado una tendencia de los iones de $\text{Cd}(\text{II})$ para desplazarse de la fase sólida a la fase en volumen, cuando se aumentó la temperatura en las soluciones. Este efecto sugirió que una explicación del mecanismo de adsorción asociado con la remoción de iones de $\text{Cd}(\text{II})$ en el adsorbente involucra un proceso físico, en el caso de que la adsorción alcanzara una categoría de interacción electrostática, la cual usualmente se ha asociado con un calor bajo de adsorción (Karaca et al., 2006). Esto significa que el proceso de adsorción tuvo un carácter exotérmico, determinando que el tiempo de equilibrio fue independiente de la temperatura de tratamiento. De los resultados obtenidos, se observó que la aplicación del modelo de difusión intra-particular y el modelo cinético de pseudo segundo orden fueron aplicables para los sistemas de adsorción. La aplicabilidad de ambos modelos mostró que el proceso de adsorción fue complejo e involucraba más de un mecanismo. Los valores negativos en el cambio de entalpía (-92.31, -75.72 kJ/mol) mostraron que la adsorción fue exotérmica. Con esto ellos explicaron que los iones de $\text{Cd}(\text{II})$ se ligaron a áreas activas del adsorbente, tales como: grupos hidroxilo, carboxilo, metoxilo y grupos fenólicos vía enlazamiento van der Waals, causando desplazamientos de H^+ (Yadava et al., 1991; Acemoglu y Alma, 2004 and Özcan, et al., 2006).

Los experimentos de adsorción indicaron que el carbón activado derivado de hueso de olivo, presentó una buena capacidad de adsorción de iones de $\text{Cd}(\text{II})$ de soluciones acuosas. Los datos experimentales fueron aplicados a varios modelos cinéticos, debido a que la información de los estudios cinéticos de adsorción fue importante para el diseño de procesos de tratamiento de aguas residuales más eficientes.

Paulino, et al., 2006, utilizaron adsorbentes basados en crisálidas de gusano de seda para remover metales pesados de aguas residuales. Los experimentos fueron realizados con 100mg de metal/L de solución, la cantidad de adsorbente fue de 100mg, el rango de valores de pH fueron desde 2 hasta 9 a temperatura ambiente (25° C). Los experimentos se realizaron de manera estática. Los resultados de la capacidad máxima de adsorción fueron: $\text{Ni}=119$, $\text{Cu}= 61.19$ y $\text{Pb} 46.88$ mg/g. Ellos establecieron que los iones de H^+ derivados del ajuste de pH, compitieron con los cationes metálicos de los metales pesados, por los grupos activos del adsorbente. Además indicaron que el mecanismo de adherencia fue probablemente, debido a que el ión metálico quelatante interactuó con el par de electrones solitarios de grupos amina o bien amida, que se encontraban contenidos en el adsorbente, generando una

disminución en la eficiencia de la adsorción de los iones metálicos. Se reporta también que cuando el pH aumento a más de 6.0, los valores de adsorción disminuyeron debido a que los metales precipitaron como hidróxidos. El pH inicial para Pb^{2+} y Cu^{2+} para precipitar como hidróxido es 6.0. Así que el mejor rango de valores de pH sugerido para estudios de adsorción de Pb^{2+} y Cu^{2+} fue: desde 5.0 hasta 5.5. El pH para estudios de adsorción con Ni^{2+} se llevó a cabo a 8.5. El pH inicial para este metal fue 8.0. El mejor pH para estudios de adsorción de Ni^{2+} en el adsorbente de mayor efectividad fue desde 5.0 hasta 6.0. La superficie del adsorbente (crisálidas de gusano de seda) tiene grupos potencialmente activos tales como: NH, S, y O con distribuciones más apropiadas para interactuar con el Ni^{2+} . Por ejemplo a altas, afinidades de Ni^{2+} con dimetilglioxima, esto se atribuyó a la conformación espacial de sus grupos amina. Esos mismos grupos se encontraron en el mismo lado de la cadena polimérica y eso hizo más fácil la colección de iones de Ni^{2+} atrapados en la estructura del adsorbente.

De lo anterior se desprende que existe un gran número de investigaciones reportadas en el estudio de los diferentes mecanismos que se presentan en los diferentes adsorbentes de tipo orgánico para la remoción de iones metálicos contaminantes. En este trabajo de investigación se involucraron adsorbentes de tipo inorgánico basados en titanatos de potasio. A continuación se presentan las características y propiedades de adsorción e intercambio iónico más interesantes de este tipo de compuestos.

1.6. Titanatos de potasio propiedades y sus aplicaciones.

1.6.1. Titanatos de potasio cristalinos.

Los titanatos de potasio son un grupo de sustancias cristalinas desarrolladas recientemente, que se caracterizan por sus buenas propiedades de explotación (bajo coeficiente de fricción, baja conductividad térmica, índice de refracción y alto módulo de Young (280 GPa). El octatitanato de Potasio ($K_2O.8TiO_2$), el hexatitanato de potasio ($K_2O.6TiO_2$) y el tetratitanato de potasio ($K_2O.4TiO_2$) son producidos generalmente en forma de compuestos fibrosos y son ampliamente utilizados como reforzamiento en resinas y materiales resistentes al desgaste, por su alta resistencia mecánica y sus altas propiedades como aislantes (Ogawa et al., 2004), como aditivos y reforzamientos (Konnai, 2002) en plásticos, pinturas para alta temperatura, lubricantes, materiales resistentes al calor, para materiales aislantes del calor, o papel (Konnai et al., 2000), como refractarios, materiales para aislamiento eléctrico, para materiales y partes que requieren poseer alta resistencia mecánica tales como los utilizados en la industria eléctrica y electrónica (Kobayashi, 1994).

Sin embargo estos titanatos de potasio presentan los siguientes problemas: exhiben poca fluidez, si son dispersados, durante la fabricación de compósitos, en medios líquidos tienden a adherirse en las paredes de los conductos alimentadores y eventualmente los bloquean (Ogawa, et al., 2004) Además estas fibras generan polvos, lo que representa una desventaja para el

aspecto ambiental y de salud pública. Por ejemplo, el riesgo cancerígeno de los asbestos ha sido ampliamente descrito y está relacionado con la forma y tamaño de las fibras. Según la hipótesis de Stanton, una fibra con diámetro de $0.25\mu\text{m}$ o menor y un espesor de $8\mu\text{m}$ o más, es altamente cancerígena. De acuerdo con la organización internacional del trabajo (ILO), además, una fibra con un diámetro de $3\mu\text{m}$ o menor y un espesor de $5\mu\text{m}$ o más con una relación de 3:1 o mayor es considerada como una fibra respirable (Konnai, et al., 2000). Así mismo en la AIA (Asociación Internacional de Asbestos) y DFG (Comunidad de Investigación Alemana), definieron las fibras como polvos fibrosos.

La posibilidad de que las fibras de titanatos de potasio puedan influir en la salud, no es clara, pero cuando el titanato de potasio es utilizado para los casos que no requieren fibras, se desea que las fibras consideradas como respirables y que son consideradas peligrosas, no sean utilizadas (Konnai, 2002).

La estructura del tetratitanato de potasio y hexatitanato de potasio se forma por los octaedros de titanio-oxígeno conectados en bloques (Figura 1.4) de diferente manera. Los iones de potasio se depositan en el espacio entre las cadenas de bloques de octaedros compensando la carga eléctrica negativa.

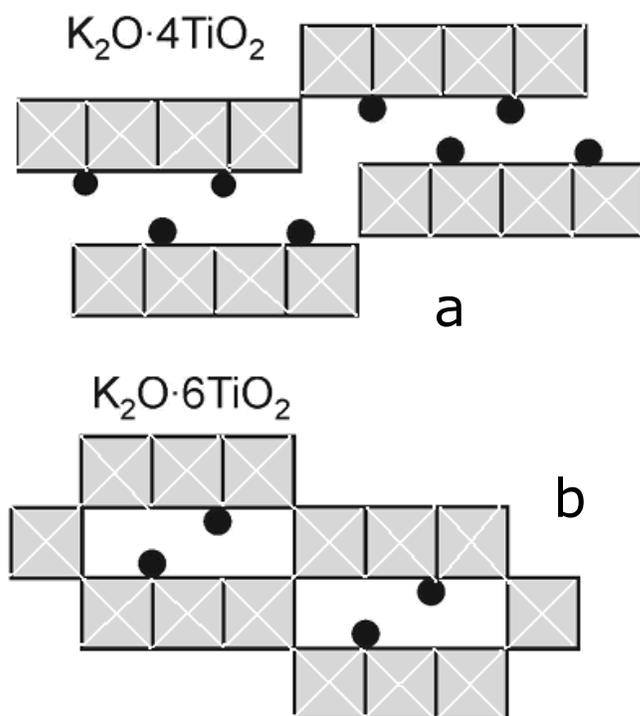


Figura 1.4. Representación esquemática de las estructuras a) Tetratitanato de potasio ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) y b) hexatitanato de potasio ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) obtenidas por la ruta de síntesis en sales fundidas.

1.6.2 Titanatos de potasio no fibrosos

1.6.2.1 Síntesis de titanatos de potasio no fibrosos

Actualmente existen diferentes técnicas de obtención de los titanatos de potasio (Li et al., 1999) por ende, los tipos de morfología varían dependiendo de su proceso de fabricación. Mediante la técnica de obtención del proceso en sales fundidas se pueden obtener titanatos de potasio no fibrosos. Gorokhovskiy et al, 2004 sintetizaron polititanatos de potasio no fibrosos por la vía de obtención en sales fundidas. Para la obtención de estos polvos partieron de una mezcla de polvos de Ti y K, generando TiO_2 y K_2O , respectivamente, durante el calentamiento. La temperatura de tratamiento térmico de los polititanatos se estudió desde 800° hasta 1100° C con una velocidad de calentamiento de 20° C/min., enfriados y posteriormente molidos. Como puntos remarcables ellos indicaron que las fases de dititanato de potasio ($K_2O \cdot 2TiO_2$) y tetratitanato de potasio ($K_2O \cdot 4TiO_2$), tienden fácilmente a formar fibras con el calentamiento, no siendo así para el hexatitanato de potasio ($K_2O \cdot 6TiO_2$) que no tiene una tendencia de crecimiento en forma de fibras.

Dititanato de potasio	965° C
Tetratitanato de potasio	1114° C
Hexatitanato de potasio	1370° C

Tabla 1.4. Puntos de fusión de diferentes titanatos.

Otro método para obtener titanato de potasio con la fórmula $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n = 1-8$) es utilizando pequeñas cantidades de K a partir de una fuente (K_2CO_3), el TiO_2 sin reaccionar, y TiO_2 formado por la descomposición térmica del titanato de potasio que posiblemente coexisten como pequeñas partículas que pueden ser detectadas por DRX. Además las partículas finas de titanato de potasio como producto industrial en este caso pueden contener partículas secundarias formadas a partir de partículas primarias (Konnai 2002) con espesores menores que $2 \mu m$ también pueden ser formadas por sinterizado en una mezcla con pequeñas combinaciones de uno o más carbonatos, hidróxidos, nitratos, sulfatos y álcalis o metales alcalinos como Li, Na, Rb y Cs, los cuales son una fuente de K y Ti. Es de suponer que la adición de metal alcalino con excepción de K funciona para bajar el punto de fusión de la mezcla durante el sinterizado y hasta tener completa la síntesis de reacción a más baja temperatura de tal modo que suprime el crecimiento de grano de los productos con forma de fibra. En algunos casos se obtienen partículas de baja cristalinidad y sin forma de fibras (Konnai, 2003).

En la síntesis de polititanatos por la vía de sales fundidas la morfología obtenida no presenta morfología fibrosa, más bien se presenta como agregados irregulares semiesféricos. La cristalización de los agregados anteriores se lleva a cabo *in situ* en la estructura cerámica cuando posterior a su obtención se realiza un tratamiento térmico cercano a la temperatura de recristalización de las fibras (1114° C). Además es importante remarcar que las dimensiones de las fibras recristalizadas se encuentran dentro de las especificaciones requeridas por las normas de salud ambiental internacional (Asociación Internacional de Asbestos) y DFG (Comunidad de Investigación Alemana). Lo anterior garantiza que los polvos obtenidos no representan riesgos de salud por manipulación del personal técnico que está en contacto directo con este tipo de materiales. Conforme se sigue calentando, el óxido de titanio circundante se incorpora, aunque se tienen fibras con un crecimiento inicial. Se puede inducir un crecimiento de cristales calentando a temperaturas significativamente inferiores al punto de fusión. En la tabla 1.4 se muestran algunos puntos de fusión de estos titanatos.

La aplicación de estos polititanatos caracterizados con la relación de óxidos TiO_2/K_2O en el rango de 4-6 pueden ser promisorios para sintetizar diferentes materiales cerámicos incluyendo los adsorbentes.

1.6.2.2 Titanatos laminares y nano-estructurados

Harada et al., 2002 prepararon titanatos de potasio laminares con composición química: $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ y $K_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, a partir de K_2CO_3 , TiO_2 y Fe_2O_3 ó NiO tratados térmicamente a 1100° C.

Los titanatos con Fe o Ni fueron convertidos a sus formas protónicas al ser agitados en una solución de ácido clorhídrico [1M] a temperatura ambiente durante 24 horas, los titanatos posteriormente fueron lavados varias veces y se secaron con aire.

Las formas resultantes intercambiadas con ácido (0.4g), $H_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4 \cdot H_2O$ y $H_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ fueron agitadas vigorosamente en una solución con hidróxido de tetrabutilamino $(C_4H_9)_4NOH$ a temperatura ambiente por más de 10 días. El proceso de fabricación de las películas ultradelgadas en multicapas de nano-hojas de titania sustituidas con Fe ó Ni utilizado, se describe a continuación:

Los investigadores mezclaron y homogenizaron $K_2CO_3+TiO_2+Fe_2O_3$ ó NiO , y agregaron un exceso de 5% de K_2CO_3 para compensar la volatilización del potasio. La mezcla fue tratada térmicamente a 1100° C durante 24 horas. Se obtuvieron titanatos de potasio laminares de composición química: $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ y $K_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{1.6}O_4$. Los titanatos obtenidos fueron convertidos a sus formas protónicas agitándolos en una solución de HCl (1M) a temperatura ambiente durante 24 horas. Se realizaron cinco ciclos de intercambio ácido (24 horas durante 5 días). Los materiales obtenidos fueron filtrados y lavados con abundante agua, para remover el exceso de ácido y además fueron secados al aire. Posteriormente 0.4 gramos de $H_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4 \cdot H_2O$ y $H_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ fueron mezclados y agitados vigorosamente en una solución

con hidróxido de tetrabutilamino $(C_4H_9)_4NOH$ (TBAOH) a temperatura ambiente por más de 10 días. La cantidad de TBAOH correspondió a una proporción desde 0.2 hasta 20 veces de exceso de la capacidad de intercambio iónico de $K_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4$ y $K_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{1.6}O_4$.

Por otra parte se prepararon sustratos de vidrios o laminillas de Si con polietilendiima cargada positivamente, se introdujo el sustrato pre-recubierto en la suspensión coloidal de carga negativa de nanohojas de titania sustituidas con Fe o Ni (0.08 g/L, pH =9) durante 20 minutos. Posteriormente, se lavaron con agua y se sumergieron en una solución de cloruro de polidialildimetilamonio (20g/L con 0.5 mol/L de NaCl, pH=9) durante 20 minutos. Se lavaron con agua y el resultado de esta inmersión guió a una producción auto-ensamblada de una bi-capa de nanohojas de titania sustituidas con Fe o Ni. La estructura de $H_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4 \cdot H_2O$ obtenida se comparó con la estructura tipo lepidocrocita que posee una distancia interlamina de 0.91nm.

La caracterización por DRX y mediciones de luz ultravioleta visible indica que las nano-hojas sustituidas con hierro o níquel tienen propiedades ópticas distintas de las nano-hojas de titania. Los parámetros obtenidos por difracción de neutrones y de rayos X y con la ayuda del método FSDP (First Sharp Diffraction Peak), determinaron los arreglos y espaciamentos interatómicos en la escala desde 5 y hasta 10 A° , con lo cual se obtuvieron exitosamente las películas ultra-delgadas de multicapas de titania con metales de transición. La distancia interlamina obtenida para las nano-hojas de $Ti_{0.9}O_2$ fue de 1.5 nm. Además los resultados indicaron que los poli-cationes incluidos en las películas fueron descompuestos y removidos bajo radiación UV. Esos poli-cationes no absorbieron radiación UV de la luz visible sugiriendo que las nanohojas de titania sustituida con hierro o níquel actúan como fotocatalizadores efectivos para descomponer polímeros. En el caso del sistema con Ni los resultados fueron similares. Los patrones estructurales obtenidos sugirieron que éstos se debieron a la dispersión de agregados exfoliados de $H_{0.8}Fe_{0.8}Ti_{1.2}O_4 \cdot H_2O$, sugiriendo que la estructura laminar fue exfoliada en laminillas sencillas o nanohojas de titania sustituida con Fe.

Kang et al., 2007, prepararon nanoestructuras de titanatos de potasio por el método sol-gel-y un tratamiento térmico adicional, mediante una mezcla reactiva de materiales precursores de CH_3OK (95%) y $Ti(OC_2H_5)_4$ (grado técnico) en 20 ml de C_2H_5OH . El radio de CH_3OK para $Ti-(OC_2H_5)_4$ fue controlado de 1:1 a 1:2.8. La competencia entre la hidrólisis y las reacciones de condensación fueron controladas con un exceso de agua destilada y una solución de HCl (35%), a un valor de pH de 7. Se formó un "sol" hidrolizado y condensado a 40° C durante 2 horas, envejecido 100 horas a temperatura ambiente. El xerogel se obtuvo por un secado durante 48 horas a una temperatura de 100° C. El xerogel se calentó a temperaturas desde 800 y hasta 1050 °C durante 3 horas. En este estudio los investigadores observaron un crecimiento de nanocilindros de tetratitanato y hexatitanato de potasio ($K_2Ti_4O_9$) y ($K_2Ti_6O_{13}$) obtenidos en un rango molar de $Ti(OC_2H_5)_4/CH_3OK$ de 1 a 2, a temperaturas de calentamiento en un rango desde 800 hasta 950° C, con

diferentes morfologías y distribuciones de tamaño de los productos. Además demostraron con observaciones estructurales y morfológicas el rol de la fase pre-cristalizada de K_2O en el comportamiento del crecimiento de las nanoestructuras de $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n=4$ ó 6).

Mediante la técnica de análisis de Rayos X, en muestras tratadas a 850 °C y 1050 °C durante 3 horas y con un radio molar de CH_3OK a $Ti(OC_2H_5)_4$ en 1:1. Se confirmaron todas las señales de las muestras que fueron indexadas como: ICDD $K_2Ti_4O_9$, No. 32-0861; $K_2Ti_6O_{13}$, No. 40-0403; $\alpha-K_2O$, No. 26-1327. Se observó también la existencia de superficies planas y facetadas típicas de nanocilindros de $K_2Ti_4O_9$, las cuales son el resultado de una estructura laminar en la cual las unidades estructurales consisten en cuatro octaedros de TiO_6 compartiendo sus orillas en un nivel, formando así cadenas en zigzag extendidas en la dirección del eje B por un compartimiento adicional.

Los nanocilindros de $K_2Ti_4O_9$ preparados a 850 ° C con radio molar de 1:1, mostraron 10 nm de espesor, (espesor en escala nanométrica, caracterizado por microscopía de Fuerza Atómica), y un aspecto de radio mayor a 20 (longitud/diámetro). Los resultados del calentamiento del xerogel procesado con un radio molar de 1:1, a 1050 °C provocaron el crecimiento de microfibras de $K_2Ti_4O_9$. La formación de fase predominante de $K_2Ti_4O_9$ producida a 1050 °C fue comprensible, cuando se consideró que el radio molar de CH_3OK a $Ti(OC_2H_5)_4$ en 1:1 correspondió al radio molar de K_2O a TiO_2 a 1:2 de acuerdo con el diagrama de fases del sistema de $K_2O-TiO_2-K_2O \cdot nTiO_2$ ($n=2, 4, y 6$) propuesto por Schmitz-dumont et al., 1964.

Por medio de un enfriamiento rápido de 300 ° C/hora, se provocó que la fase líquida fundida rica en K_2O reaccionara parcialmente con el $K_2Ti_4O_9$ y fue difícil formar la fase $K_2Ti_2O_5$. Por lo tanto, los resultados de XRD de los productos formados con radio molar de 1:1 y calentados a 1050 ° C exhibieron la fase predominante $K_2Ti_4O_9$, considerando que el exceso de la fase rica en K_2O generada solidifica a la fase amorfa durante el proceso de enfriamiento. Cuando se modificó el radio molar de 1:2, la fase primaria del producto calentado a 850 °C cambió a $K_2Ti_6O_{13}$. La disminución de la cantidad de fase de K_2O también fue observada en las muestras calentadas a 850 °C comparada con el producto procesado en un radio molar de 1:1.

Cuando la temperatura se incrementó hasta 850 ° C, los nanocilindros de $K_2Ti_6O_{13}$ cristalizaron en redes de xerogel, en las cuales las fases pre-cristalizadas permanecieron. A la temperatura de calentamiento de 1000 °C. El crecimiento de los nanocilindros producidos a 850 °C se atribuyó al mecanismo donde la fase pre-cristalizada de K_2O induce al crecimiento de nanocilindros por el llenado de espacios entre los nanocilindros individuales y la cubierta superficial de los nanocilindros. Consecuentemente, la mezcla de la formación de $K_2Ti_4O_9$ y $K_2Ti_6O_{13}$, no ocurrió debido a la ausencia de la fase líquida rica en K_2O , reaccionando con el $K_2Ti_4O_9$ o $K_2Ti_6O_{13}$, cuando el xerogel se calentó a 850 ° C. Alternativamente, la fase líquida rica en K_2O generada a 1050 °C reaccionó con el $K_2Ti_4O_9$ o $K_2Ti_6O_{13}$, produciendo las microfibras con la fase de la mezcla de $K_2Ti_4O_9$ y $K_2Ti_6O_{13}$ en lugar de un crecimiento inducido de los nanocilindros.

La morfología de los nanocilindros, nanopartículas y microfibras antes mencionadas se relacionaron en función de la temperatura de calentamiento-enfriamiento y de acuerdo a la relación molar de $\text{CH}_3\text{OK}/\text{Ti}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. El xerogel producido con el radio molar deseado tiene redes homogéneas de átomos conectados entre ellos. La cantidad de fase pre-cristalizada rica en K_2O determinó el comportamiento de crecimiento de las estructuras de los productos $\text{K}_2\text{O}\cdot n\text{TiO}_2$ ($n=4$ ó 6). (Estructura laminar o tipo túnel) basado en el diagrama antes mencionado.

Las morfologías de las nanoestructuras dependieron de la cantidad recristalizada de fase K_2O , controlada inicialmente por el radio molar de $\text{Ti}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{CH}_3\text{OK}$.

Como puede verse, para la síntesis de los titanatos laminares basados en titanatos de potasio con propiedades de adsorción existen diferentes maneras de conformado, mediante diferentes tipos de materiales. La ruta de obtención de los polititanatos de potasio mediante sales fundidas representa la opción más práctica y de más bajo costo. Además mediante esta ruta se tiene un control estricto de las fases cristalinas desarrolladas en periodos de tiempo menores, así como de la relación $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, que es la que les confiere a este tipo de compuestos las propiedades de: intercalación, intercambio iónico, adsorción y también les provee una morfología específica.

A continuación se presenta la revisión bibliográfica correspondiente a los titanatos de potasio aplicados como adsorbentes de contaminantes metálicos

1.6.3. Aplicación de titanatos de potasio como adsorbentes.

En este apartado se presenta una revisión detallada de trabajos realizados con compuestos de titanatos de potasio como adsorbentes. La información provista en la literatura, reporta que la mayoría de los adsorbentes son dosificados en forma de polvos finos con tamaños de partícula muy pequeños. No existe información en la literatura acerca de materiales inorgánicos que se utilicen como adsorbentes, en presentación de gránulos (en el rango desde $500\ \mu\text{m}$ hasta 2 ó $3\ \text{mm}$) de materiales porosos adsorbentes. Tampoco existe información en la literatura acerca de adsorbentes que presenten morfologías fibrosas o laminares de compuestos inorgánicos, que actúen como adsorbentes de iones metálicos. No se encontraron referencias disponibles en la literatura de materiales con gránulos mayores a 1mm de hexatitanato de potasio con funciones de adsorbentes.

1.6.3.1 Titanatos de potasio como adsorbentes de Metales Pesados.

Tan et al., 2007 estudiaron la adsorción de metales pesados de Pb^{2+} y Cd^{2+} en soluciones acuosas por nanofibras (nanowhiskers) de tetratitanato de potasio. Ellos estudiaron en los procesos de adsorción, los efectos de la cantidad de dosis del adsorbente, tiempo de contacto y del pH. El adsorbente fue obtenido por medio de la calcinación de K_2O y TiO_2 en un rango de

temperaturas desde 900 hasta 1100° C. Los experimentos fueron llevados a cabo de manera estática, colocando diferentes dosis de tetratitanato de potasio en volúmenes de 250 ml de soluciones conteniendo dichos iones, a una velocidad de 120 r.p.m

Los resultados principales mostraron que la eficiencia de adsorción del adsorbente aumento con el incremento en la cantidad del adsorbente, así como con el aumento de tiempo de contacto y el valor del pH. La adsorción de iones de Pb^{2+} y Cd^{2+} en el adsorbente obedeció la ecuación de Freundlich.

En ese trabajo la remoción de Pb^{2+} (10mg/g de un contenido original en solución de 100mg/L) fue mayor que la de Cd^{2+} (9 mg/g de un contenido original en solución de 100mg/L), esto fue atribuido a dos factores: por un lado el tamaño de los iones y por el otro al coeficiente de separación del adsorbente en esos dos iones (Chen et al., 2004).

Además se observó una adsorción rápida en 50 minutos, posteriormente, la adsorción en equilibrio alcanzó en un periodo de tiempo de 1200 minutos, después de este tiempo la velocidad de adsorción disminuyó debido a la saturación de sitios de adsorción en el adsorbente y a la disminución de iones metálicos en solución.

El efecto del pH en la capacidad de adsorción del adsorbente, mostró que ambos iones aumentaron su adsorción en el adsorbente con el incremento en los valores del pH. Los valores de pH de entre 6 y 8 resultaron ser los más adecuados. Sin embargo ellos notaron que si los valores de pH eran muy altos, se llevaría a cabo la precipitación de hidróxidos metálicos.

En el mecanismo de adsorción estudiado en este trabajo se indicó que el TiO_6 forma octaedros y estos a su vez forman una capa estructural conectándose unos a otros por los bordes y/o las esquinas, paralelas a los ejes de las nanofibras cristalinas.

Para el caso de la regeneración de los adsorbentes, el tratamiento fue llevado a cabo con una solución de HNO_3 al 5% en agua destilada. Para comprobar la eficiencia de la regeneración los autores realizaron pruebas de adsorción con adsorbentes regenerados con resultados muy similares al tratamiento con adsorbentes sin regeneración.

1.7. Adsorbentes granulares.

Por el término adsorbente granular se refiere a gránulos porosos de materiales con funciones específicas y cuya función principal se lleva a cabo en su porosidad. Con este tipo de materiales es posible separar reversiblemente impurezas u otros constituyentes de un fluido. La utilización de los gránulos adsorbentes en el desarrollo de cada función, no representa cambios significantes inherentes en tamaño, forma o estructura superficial interna. La porosidad se encuentra en forma abierta, es mayor el área superficial interna que el área superficial externa de los gránulos.

En algunos casos, *la adsorción* de las impurezas u otros constituyentes se conocen o al menos se piensa que son fenómenos puramente físicos, mientras en otros, puede conocerse o al menos plantearse la hipótesis de que

la remoción es una forma de enlace químico. Sea como sea, en todos los casos, la acción o reacción no se acompaña de cambios inherentes en forma, tamaño o estructura superficial interna de los gránulos, y puede ser reversible por tratamientos térmicos u otros, para reactivar gránulos porosos para su reutilización en las funciones antes mencionadas.

Para la purificación de líquidos y gases, los adsorbentes tales como: carbón activado, alúmina ó aluminosilicatos se utilizan comúnmente en su forma granulada. Esta forma permite manejar los adsorbentes sin problemas de arrastre de polvos finos, agregación de partículas, hidrofiliadad de polvos, etc. Además, la mayoría de adsorbentes se aplican para su regeneración que también es mucho más fácil de realizar en el caso de adsorbentes granulados.

Sin embargo, algunos adsorbentes se aplican en forma de partículas sueltas (polvos finos) con el objetivo de proveer la máxima área superficial. En dicha presentación el material se acondiciona en forma de una cama, en un contenedor apropiado, el cual deba, por ejemplo estar adentro de un contenedor columnar, en paños, pantallas metálicas, bolsas porosas u otras formas similares. Las bolsas porosas son utilizadas para aplicaciones estáticas, mientras que los adsorbentes granulados dispuestos en columnas (camas) se prefieren para los experimentos con flujo dinámico. En este último caso, el flujo puede ir hacia arriba o hacia abajo de la columna. Pero cualquiera que sea la forma o modo de utilización, los adsorbentes en la forma de partículas sueltas presentan dos desventajas muy importantes. La primera desventaja es que los gránulos sueltos tienen movilidad entre ellos, estos están en repetidas fuerzas de contacto debido a las corrientes del flujo fluido y turbulencia, vibración y otras causas, provocando así fractura y erosión de los gránulos produciendo finos del material adsorbente. Como la proporción de finos aumenta en varios puntos de la cama de los gránulos, estos obstruyen el paso entre los gránulos, causando un incremento en la turbulencia y aumentando los puntos locales de presión, y eventualmente la formación de canales a través de la cama de gránulos. Esto reduce sustancialmente la cantidad efectiva de área superficial del adsorbente. Además, particularmente donde la cama se utiliza en un modo de flujo hacia arriba, los finos que se encuentran en las capas superiores de la cama, pueden fluidizarse en puntos donde el fluido adquiera una velocidad mayor que la normal, por ejemplo al inicio de los canales. Como se forman más y más finos, muchos de ellos encuentran su salida en lo alto de la cama y son llevados en el fluido corriente. Esto causa pérdida de adsorbente de la cama, así como contaminación del fluido. Del fluido deben eliminarse las contaminaciones por los finos del adsorbente mediante pasos adicionales al proceso tales como: tamizado o separado, los cuales son costosos y reducen la eficiencia total de la secuencia del proceso.

La segunda desventaja, es la regeneración de los adsorbentes que regularmente resulta difícil y costosa, es decir, los adsorbentes deben removerse cualquiera que sea su presentación en columna u otro tipo de contenedor. No solamente para el tratamiento de su regeneración o reactivación del material adsorbente, sino también para tamizarse o fraccionarse para remover los finos. Esto no solamente requiere de una operación adicional, también implica pérdidas considerables del material

adsorbente en forma de finos, los cuales no pueden reprocesarse como gránulos, esto involucra siempre un gasto mayor.

Una tercera desventaja, es que la regeneración del material adsorbente, es una operación desordenada, particularmente donde el material adsorbente es carbón, también se considera como una operación contaminante (sucia).

De acuerdo a la patente US No 4,061,807 Shaler y McLean, 1977 sugirieron que los problemas antes mencionados se pueden resolver utilizando un cuerpo adsorbente poroso auto-sustentable, donde los gránulos del adsorbente estén ligados juntos, mediante un polímero orgánico termoplástico, en una relación fija de uno con respecto al otro y sin la disminución sustancial tanto de la masa de los gránulos como del acceso del fluido a la porosidad interna individual de los gránulos. Estando fijados en una posición con respecto a sus gránulos vecinos, donde cada gránulo evita golpearse contra los demás como resultado de la turbulencia del paso del fluido a través de ellos u otras fuerzas. Entonces la formación de finos por la fractura de los gránulos no ocurriría durante el ciclo de adsorción. La remoción del material adsorbente después de que este llega a saturarse con material adsorbido, no es muy desordenada o sucia puesto que el cuerpo adsorbente puede removerse como una unidad y no ocurren fracturas durante el manejo. Estas fracturas no pueden evitarse donde el material adsorbente se utiliza en forma de gránulos en partículas sueltas. La reactivación puede llevarse a cabo por tratamientos con calor, por lavado con solventes o tratamientos químicos sin perturbar el cuerpo unitario, el cual puede ser simplemente reintroducido en la columna u otros recipientes en los cuales este sea utilizado.

En la misma patente se detallan ampliamente todas las proporciones, tipos y procesamientos de los polímeros mezclados con los materiales cerámicos.

1.8 Fabricación de materiales cerámicos porosos. Modos de obtención de estructura porosa.

La estructura porosa en materiales cerámicos puede ser obtenida por la fabricación de cuerpos cerámicos en verde a partir de polvos cerámicos y ligantes orgánicos. El tratamiento térmico de cuerpos en verde (por ejemplo en forma de gránulos) permite oxidar los hidrocarburos hasta los productos CO_2 y vapores de H_2O y fijar en el sistema canales de transporte, formados mediante la sinterización de gránulos a temperaturas más elevadas. Como ligantes se aplican diferentes materiales orgánicos los cuales durante el tratamiento se descomponen con la formación de productos gaseosos. Las sustancias más comunes en esta aplicación son almidones, ácido poliacrílico, polivinil-alcohol, sales de carboximetilcelulosa y de metilcelulosa, pectinas, xantogenatos, xantatos, etc.

Los mejores resultados de conformación de cuerpos cerámicos porosos se han obtenido con la aplicación de almidón. Existe una gran variedad de aplicaciones de los diferentes tipos de almidones que se mezclan ya sea con

materiales cerámicos (Gregorová et al., 2006) o con compósitos cerámicos-orgánicos (Mashaito, 1998) con fines de utilidades de filtración, adsorción y/o separación. Las aplicaciones varían desde filtros para purificación de aire (Labort et al., 2006), solventes (Sumiyoshi, 1986), soportes catalíticos (Saracco y Montanaro, 1995), filtración de gases a altas temperaturas (Startin y Elliott 2001), filtración de metales en estado líquido (Castillejos et al., 1994), filtros para malos olores (Burger, 1981) y filtros automotrices (Montanaro, 1999). Las especificaciones de las características, métodos de obtención, atributos y propiedades para que un material sea clasificado como un filtro microporoso se encuentran contenidos en la patente US 3,573,158 (Pall et al., 1971)

1.8.1 Almidón.

Este carbohidrato ha sido parte fundamental de la dieta del hombre desde los tiempos prehistóricos, además de que, se le ha utilizado en un gran número de usos industriales. Después de la celulosa, es probablemente el polisacárido más abundante e importante desde el punto de vista comercial. Se encuentra en los cereales, los tubérculos y en algunas frutas como polisacárido de reserva energética y su concentración varía con el estado de madurez, a medida que la fruta madura, el polisacárido se hidroliza por acción de la amilasa y mediante otros sistemas enzimáticos se sintetiza sacarosa y fructuosa que se encuentran cuando llega a la maduración (Tovar et al., 2003).

Químicamente es una mezcla de dos polisacáridos muy similares, la amilosa y la amilopectina; el primero es el producto de la condensación de D-glucopiranosas por medio de enlaces glucosídicos α (1,4) que le dan la facilidad para establecer largas cadenas lineales, además tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal en la que cada vuelta de la hélice consta de seis moléculas de glucosa.

Por su parte la amilopectina se diferencia de la amilosa en que contiene ramificaciones que le dan una forma molecular similar a la de un árbol; las ramas están unidas al tronco central (semejante a la amilosa) por enlaces α -D-(1,6).

En términos generales, los almidones contienen aproximadamente 17-27% de amilosa y el resto de amilopectina. La concentración relativa de estos dos polímeros está regida por factores genéticos típicos de cada vegetal.

Uno de los métodos para obtener almidón de manera comercial es mediante la llamada molienda húmeda que se hace con el maíz, y que consiste en los siguientes pasos:

Se limpian los granos y se maceran en agua a 50° C de 24 a 48 horas (se le puede añadir 0.1 a 0.2% de anhídrido sulfuroso como agente microbiano); en esta etapa el maíz absorbe el agua hasta alcanzar un contenido 45-50%, con lo cual se ablanda el grano y se facilita su trituración, durante este proceso se desprende el germen que se recupera por flotación o mediante un sistema de hidrociclones. La suspensión resultante se muele y se filtra, y por diferencia de densidades se separa el almidón de las proteínas. La fracción que contiene el polisacárido se purifica hasta reducir su contenido de

proteínas a un valor de 0.3%; posteriormente se concentra y se seca por métodos como el de tambor rotatorio o el de aspersión.

En la figura 1.5 se presenta el diagrama de flujo de la transformación de las partículas de almidón de papa antes del proceso de su calcinación. En dicha figura se presentan los mecanismos de transformación de las partículas de almidón en el proceso de hinchazón al momento de estar en contacto con agua en un rango de temperatura desde 25 hasta 300° C, estos mecanismos fueron estudiados por Tovar et al., 2003.

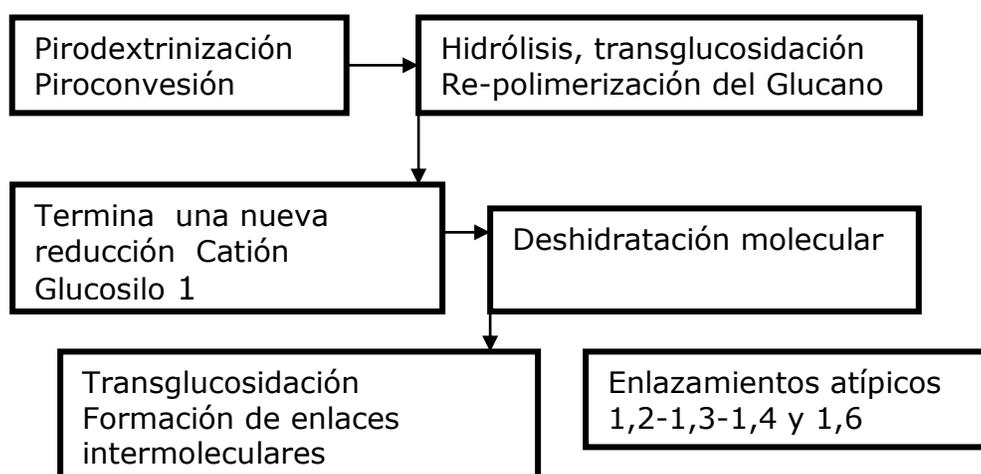


Figura 1.5. Diagrama de flujo de los mecanismos de conversión del almidón al someterse a un tratamiento térmico de deshidratación

1.8.2 Mezclas de material cerámico y almidón.

Existen diversos tipos de métodos de preparación de materiales cerámicos porosos, en los que los polvos cerámicos, se mezclan con almidón y agua, para formar suspensiones manejables para producir cuerpos en verde por los métodos de extrusión y/o vaciado en moldes de yeso (Sandoval et al., 2007 y Lyckfieldt y Ferreira 1998). A los cuerpos en verde se les aplica un tratamiento de secado adicional desde 60 hasta 200 °C, con esto se pueden formar cuerpos rígidos de formas complejas. El contenido de los componentes varía directamente con respecto al tipo de polvo cerámico.

El contenido de almidón que algunos investigadores han utilizado que (Qipe et al., 2003) desde el 1 hasta el 15% en peso, con un contenido de sólidos totales de 50%. El cuerpo en verde se forma por el tratamiento térmico de 60 a 85° C de secado y el ciclo de sinterización correspondiente a cada tipo de material, de esta manera se obtiene la estructura cerámica porosa.

A continuación se presentan algunos tipos de manufactura de materiales cerámicos porosos.

Sandoval et al., 2007, estudiaron materiales cerámicos porosos formados por las mezclas de cordierita con 4 tipos de almidones (papa, papa modificado, mandioca y maíz.), y naftalenosulfonato de sodio (defloculante) y dolapix (dispersante). Los materiales fueron obtenidos por el método de conformado por consolidación directa. Las temperaturas de gelatinización del almidón variaron desde 75 hasta 85°C. El objetivo esencial de ese trabajo fue observar la influencia de las características de los diferentes tipos de almidones y de su comportamiento en agua en función de la temperatura en las microestructuras obtenidas en verde, precursoras de materiales porosos de cordierita. Las mezclas de materiales cerámicos con almidón fueron estudiadas para su posible aplicación como aislantes térmicos, ya que las características principales de este tipo de materiales son sus bajos coeficientes de expansión térmica y conductividad térmica. El diámetro promedio del almidón de papa fue de 48µm papa (con una densidad de 1.49 g/cm³), también se estudió la pérdida en peso de los almidones evaluada por análisis termogravimétricos. El almidón de papa presentó el mayor grado de hinchamiento. Los resultados mostraron que las mezclas de materiales precursores de cordierita mezclados con los diferentes tipos de almidones y ligantes fueron efectivas para el conformado de cuerpos cerámicos en verde.

Gregorová et al., 2005 realizaron un estudio con 5 almidones diferentes (papa, trigo, tapioca, maíz y arroz), con fines de aplicaciones en procesamientos de fabricación de materiales cerámicos. Ellos investigaron los almidones para aplicaciones cerámicas en dos maneras diferentes, una como agente formador de poros y la otra como material ligante de cuerpos cerámicos en un proceso de vaciado por consolidación de almidón. Los almidones fueron mezclados con materiales cerámicos (Al₂O₃-ZrO₂) y posteriormente sinterizados. La distribución de tamaño de partícula medida por difracción láser y análisis de imágenes reveló que el almidón de papa obtuvo el tamaño más adecuado para la producción de materiales cerámicos porosos (desde 46 hasta 49 micras) de los cinco almidones estudiados. El tamaño y la forma fueron los más anisométricos (desiguales tanto en simetría así como en dimensiones) de los almidones estudiados. Además ellos estudiaron la proporción de amilosa y amilopectina en cada uno de los almidones estudiados así como la temperatura de gelatinización de cada almidón.

Díaz y Hampshire, 2004 fabricaron materiales cerámicos porosos a partir de 92% de nitrato de silicio, 6% Y₂O₃ y 2% de almidón de maíz, por la ruta de atrición mecánica en vía húmeda y un tratamiento térmico posterior a 1800 °C. En este artículo se determinaron como aplicaciones potenciales, la producción de componentes ingenieriles térmicos cerámico-metálicos, biomateriales y soportes catalíticos. El tamaño promedio del almidón de maíz utilizado fue de 15µm (con morfología elipsoidal), con una densidad de 1.49g/cm³. Las proporciones utilizadas de almidón-pasta cerámica, en las mezclas fueron desde 2.5 hasta 40% V. Estos investigadores obtuvieron una porosidad con morfología esférica e interconectada, la cual aumentó proporcionalmente con el incremento de almidón de maíz adicionado. Los resultados fueron de 23.8% de fracción porosa con un 40% de almidón adicionado. Los análisis microestructurales demostraron una matriz densificada

con granos de β - Si_3N_4 alargados, rodeados de una matriz vítrea intergranular conteniendo una porosidad homogénea en todas las superficies analizadas. Las propiedades mecánicas de los compósitos se determinaron como una función de la porosidad.

Tang et al., 2004, fabricaron materiales cerámicos porosos con tamaño de poros controlados por la vía de plantillas de coagulación heterogénea-procesamiento de partículas cerámicas coloidales. Ellos dispersaron esferas poliméricas monodispersas de polimetilmetacrilato (tamaños: 350, 850 y 1350 nm) utilizadas como plantillas y nanopartículas cerámicas como bloques de construcción para crear estructuras porosas. Ellos obtuvieron compósitos cerámicos-poliméricos por la vía de atracción electrostática seguida de los procesos de filtración y calcinación (1100°C). Las aplicaciones fueron orientadas a la utilización en catálisis, separación, materiales estructurados aligerados y biomateriales. Los materiales cerámicos estudiados fueron: Al_2O_3 , ZrO_2 y TiO_2 . El tamaño de los poros fue controlado fácilmente variando el tamaño del material polimérico y la porosidad se controló por la relación polímero/partículas cerámicas. En esta investigación se obtuvieron materiales cerámicos con porosidades de hasta 75.5%.

Lyckfeldt y Ferreira, 1998 utilizaron un método llamado método de consolidación de cerámicos porosos. El estudio se basó en la mezcla de materiales con alúmina, almidón químicamente modificado y almidón natural, para aplicaciones de aislantes térmicos, membranas como filtros y biocerámicos. El producto obtenido presentó porosidades de entre 27 hasta 70% en los materiales sinterizados, además de tener poros esféricos y alargados desde 10 hasta 80 micras, provocados por la calcinación del almidón.

Actualmente, solo se pueden obtener materiales cerámicos con conductos o capilares en su estructura, por métodos de extrusión. Los diámetros más pequeños que se han obtenido en la elaboración de dichos materiales, han medido alrededor de 200 μm . Los espaciamientos entre los capilares o tubos comercialmente disponibles se encuentran aproximadamente cercanos a las 600 μm .

En la patente identificada como EP-A-0479553 US 6,737,376B1 2004 se describe la obtención de materiales cerámicos con alta porosidad y una amplia distribución de tamaño de poro, obtenida por la preparación de suspensiones cerámicas con compuestos orgánicos de alto peso molecular (alginato de amonio), el cual puede convertirse en un gel por la reacción con un ácido o con cationes tri o polivalentes o por calentamiento o enfriamiento para obtener sustancias cerámicas en forma de geles, las que posteriormente son calcinadas. En la misma patente se especifica el método de fabricación de materiales cerámicos porosos que pueden ser producidos por diferentes procesos de fabricación.

La mezcla de materiales cerámicos con diferentes tipos de compuestos tales como: polianiones (óxidos, hidróxidos o óxidos hidratados, los cuales pueden presentarse en forma de sales, de metales tales como: Al, Zr, Ti, y Nb o con óxidos cristalinos muy finos, en el rango desde 100 hasta 500 nm), hidróxidos

o óxidos hidratados, que pueden estar presentes en suspensión de fosfato tricálcico en suspensión. Primero se obtiene un sol en suspensión, con una solución de una sal de un catión di o tri-valente para producir un cuerpo gelificado. Posteriormente se compacta el gel (cuerpo) para introducirse en soluciones electrolíticas las cuales mejoran la síntesis del polielectrolito, el cual fue originalmente formado. El gel formado se lava con agua y se impregna con un solvente miscible en agua. Finalmente se calcinan los orgánicos de los cuerpos obtenidos y se realiza un procedimiento de sinterizado de los materiales cerámicos producidos.

Con este tipo de procesos se pueden obtener materiales con características como:

Diámetros de capilares desde 1 hasta 200 μm , los espaciamentos entre los capilares son muy similares a su diámetro. La porosidad formada capilares, representa un 50% de la superficie total, y se presentan cerca de 50, 000 capilares por cm^2 de la superficie. El rango de porosidad o proporción de huecos en el cerámico se ubica en un rango desde 75 hasta 85% del volumen total.

Además, en algunos materiales cerámicos constituye una tercera población de porosidad, la cual se manifiesta como una porosidad adicional interna de las partículas del material cerámico en la capilaridad de las paredes. La primera población (capilares) tiene un tamaño de poro máximo cercano a 10 μm , la segunda cercana a 130 nm y la tercera a 58nm.

De lo anterior se desprende que es posible desarrollar materiales basados en polititanato de potasio utilizando un método que permita obtener una estructura altamente porosa con proporción de fases tetra/hexa titanatos de potasio modulada con buen desempeño en la adsorción de metales pesados.

1.9 Objetivo de la Tesis

Desarrollo de filtros y adsorbentes de alta efectividad basados en precursores de titanatos de potasio no fibrosos con diferentes relaciones de $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$.

Hipótesis:

A partir de precursores de titanatos de potasio, almidón y vidrio pyrex es posible obtener cerámicos de titanato de potasio con porosidad y relación de fases tetra/hexa titanatos de potasio, moduladas a partir de las variables de control seleccionadas durante la síntesis, con capacidad para su utilización en la adsorción de metales presentes en soluciones acuosas.

Capítulo 2. Materiales y Métodos.

En este capítulo se describen las técnicas de procesamiento, caracterización y análisis empleados en este trabajo de investigación. También se detallan los procedimientos experimentales, utilizados para el estudio de las propiedades de adsorción, de los materiales adsorbentes cerámicos basados en polititanatos de potasio obtenidos.

Para la realización de los experimentos de adsorción se elaboraron dos tipos de adsorbentes granulares: Tipo A con polititanatos de potasio (PTP) únicamente, es decir sin tratamiento térmico y Tipo B PTP mezclados con almidón de papa y vidrio pyrex con tratamiento térmico. La preparación de los adsorbentes del Tipo A se llevó a cabo con materiales directos de la síntesis de sales fundidas. Y para el caso de los adsorbentes tipo B estos fueron mezclados a partir de PTP, almidón de papa y vidrio pyrex, mediante el método convencional de extrusión y un tratamiento térmico adicional. En la tabla 2.1 se detallan los reactivos químicos, la pureza y el proveedor de los reactivos utilizados en el procesamiento de los materiales de partida por la técnica de sales fundidas. La Tabla 2.2 muestra las condiciones experimentales para la selección de la composición química, el rango de temperatura y el tiempo de tratamiento óptimos para la elaboración de los PTP

2.1. Síntesis de los polititanatos de potasio a partir de mezclas de KNO_3 - TiO_2 - KOH

El método de síntesis por esta vía, consiste en la fusión de sales, cuyo objetivo es solubilizar reactivos que conlleven a una mejor difusión de los materiales y a una reducción de la temperatura de reacción. La fusión de sales fundidas usualmente, se realiza en un rango de temperaturas desde 200 y hasta 600 °C. En este método se pierde la diferencia entre "solvente" y "soluto", en el sentido de que el flux debe suministrar átomos o unidades de construcción estructural que acaben en un producto final cristalino. Además, las propiedades químicas del flux, como la acidez y el potencial rédox, tienen una influencia controlante en la naturaleza de los productos. El procedimiento de obtención de los polvos mediante sales fundidas en este trabajo se realizó de la siguiente manera. El polvo de TiO_2 (con un tamaño promedio de partícula de 0.4 μm) se introdujo en crisoles de alúmina con la mezcla fundida de KNO_3 y KOH , calentados a un intervalo de temperaturas desde 450 y hasta 550° C, tratados por un periodo de tiempo de 1 hora. Los polvos sintetizados fueron cuidadosamente lavados con agua destilada y separados con un papel filtro (Wathman No. 42). Finalmente los polvos se secaron a una temperatura de 90° C durante 2 horas.

2.1.2 Materias primas

Material	Características	Proveedor
KNO ₃	99% de Pureza	CTR
KOH	99% de Pureza	CTR
TiO ₂	99% de Pureza	CTR

Tabla 2.1. Materias primas para sintetizar el polititanato de potasio.

2.1.3 Metodología de sinterizado.

Los polititanatos de potasio son la materia prima principal de esta investigación. El método de preparación de estas sustancias se desarrollaron anteriormente por Gorokhovskiy et al., 2004. La relación molar de $n = \text{TiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$ utilizada en esta investigación, se seleccionó de acuerdo al tipo de polititanatos de potasio, caracterizados con un valor de dicho parámetro, que varía en el intervalo desde 5.0 y hasta 5.5 y se produce de acuerdo a la metodología que se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 2.1.

El compuesto TiO₂ en polvo (fase anatasa, de pureza de 99%, con un tamaño promedio de partícula de 3 µm, de la marca Aldrich, Milwaukee, WI) fue tratado en crisoles de alúmina, en mezclas fundidas de KOH y KNO₃ (ambos con una pureza <99%, Aldrich). Las mezclas consistieron de: 10% TiO₂, 8% KOH, 82% KNO₃, (% en peso). La síntesis de los PTP se llevó a cabo en un horno eléctrico de cámara (Thermolyne 2100) a 500 °C durante 1 h. Las pruebas preliminares, mostraron que este intervalo de tiempo fue suficiente, para obtener los productos que consisten principalmente de titanato de potasio con una cantidad remanente TiO₂ (sin reaccionar).

Para obtener el titanato de potasio puro se requieren intervalos de tiempo mayores de 3 h, pero esta opción fue descartada por razones económicas.

Los productos obtenidos de la fusión de las sales, fueron lavados con agua destilada para eliminar el remanente solidificado, posterior a esto las soluciones fueron filtradas mediante un papel Whatman No 42, luego el material lavado se mezcló en una proporción de 1:4 con agua destilada (% en peso), agitado durante 30 minutos, filtrado mediante un papel filtro y secado en la estufa marca Lab-line modelo 3625, a 90° C durante 12 horas.

2.2. Sinterizado de los adsorbentes base a polititanato de potasio

2.2.1 Materias primas

KNO ₃ (% en peso)	TiO ₂ (% en peso)	KOH (% en peso)	Temperaturas de T. Térmico (°C)	Tiempo de Permanencia (Hrs)
85	10	5	450, 500 y 550	1
82	10	8	450, 500 y 550	1
80	10	10	450, 500 y 550	1
75	10	15	450, 500 y 550	1
82	10	8	500	1

Tabla 2.2. Proporciones de las mezclas de materias primas para sinterizar los adsorbentes y rangos de temperatura de tratamiento térmico.

2.2.2. Producción de adsorbentes cerámicos.

La metodología de producción de cerámicos en verde de las mezclas de Polititanatos de potasio (PTP) – almidón de papa – vidrio Pyrex® se presenta en la Figura 2.1.

Las mezclas de materias primas aplicadas para producir los cuerpos en verde de adsorbentes cerámicos, fueron preparadas en diferentes proporciones para especificar las de mejores características.

Las proporciones de los componentes seleccionados para investigar se muestran en las Tablas 2.3 y 2.4. El contenido de agua en las mezclas de materias primas usadas para preparar las pastas extruídas fue de relación 60:40 agua-sólidos.

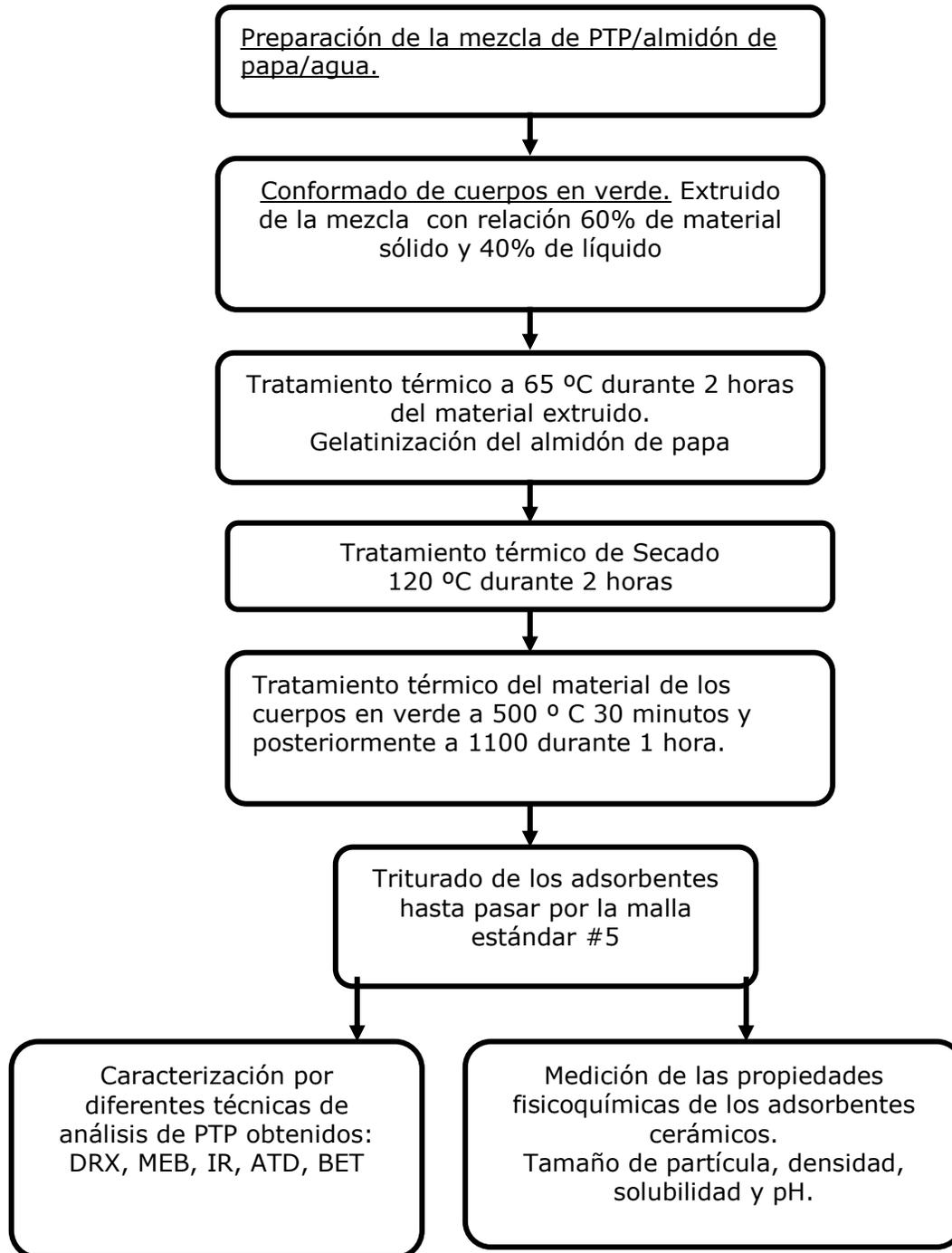


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la manufactura de los adsorbentes cerámicos.

PTP (% en peso)	Almidón de papa (% en peso)	Vidrio (% en peso)
85	10	5
83.75	10	6.25
80	10	10
75	10	15
70	10	20
65	10	25
60	10	30
55	10	35
50	10	40

Tabla 2.3. Variaciones en peso de los materiales en la síntesis de adsorbentes (el factor variable es la relación PTP/Vidrio).

PTP (% en peso)	Almidón de papa (% en peso)	Vidrio (% en peso)
88.25	5	6.25
83.75	10	6.25
73.75	20	6.25
63.75	30	6.25
53.75	40	6.25
43.75	50	6.25

Tabla 2.4. Variaciones en peso de los materiales en la síntesis de adsorbentes (el factor variable es la relación PTP/almidón).

Equipo/Material	Uso
Horno de alta temperatura (Máx. 1500° C)	Tratamiento Térmico de adsorbentes cerámicos.
Horno de baja temperatura (Máx. 1100° C)	Fusiones de sales.
Horno de vacío	Pruebas de durabilidad química
Crisol de acero inoxidable	Fusión de Sales
Casco con visera polarizada	Protección personal.(Sales Fundidas)
Guantes y casaca de asbesto con cubierta reflejante	Protección personal. (Sales Fundidas)
Pinzas de acero	Vaciado de sales fundidas.
Embudos	Pruebas de resistencia química
Vasos de precipitados de 100 ml.	Pruebas de resistencia química
Picnómetro de 25 ml.	Pruebas de densidad
Mortero de Alúmina	Trituración de adsorbentes granulares
Mortero de ágata	Molienda de adsorbentes
Balanza Analítica	Pesar Materiales. (Polvos)
Balanza Granataria	Pesar Sales
Tamices	Separar polvos al tamaño de partícula deseado
Columna de Vidrio Pyrex	Contenedor de experimentos en régimen dinámico
Agitadores Magnéticos	Medio de agitación en régimen estático
Parillas de Calentamiento con agitación magnética	Purificación de polititanatos de potasio
Termómetros digitales	Medición de temperaturas en lavados de PTK
Termómetros analíticos	Medición de temperaturas en fusiones de sales.
Extrusor Manual	Conformado de cuerpos cerámicos en verde
Potenciómetro	Mediciones de pH

Tabla 2.5. Material y equipo utilizado durante la etapa de experimentación.

Los polvos secos de polititanato de potasio se utilizaron para producir cilindros de diámetro de 10 mm y 20-25 mm de longitud, utilizando un extrusor manual marca Torrey. A dichos cilindros se les aplicó un tratamiento térmico usando un régimen (Figura 2.2) que consistió en las siguientes etapas:

1. Calentamiento hasta la temperatura de 65° C con la velocidad de 3° C/min. durante 2 horas para realizar el proceso de expansión volumétrica de almidón (Lyckfeldt y Ferreira, 1998).
2. Calentamiento hasta la temperatura de 120° C con la velocidad de 3° C/min. y una permanencia a esta temperatura de 2 horas para la eliminación del agua física.
3. Calentamiento hasta 500° C con la velocidad de 3° C/min. y 30 minutos de permanencia a esta temperatura para la descomposición del almidón y la eliminación del agua estructural.
4. Calentamiento hasta 1100° C con la velocidad de 3° C/min. y una hora de permanencia a esta temperatura para formar la estructura cerámica. La temperatura de sinterizado fue seleccionada de acuerdo con la recomendaciones del trabajo previo [Sánchez et al., 2008].
5. Enfriamiento posterior de la temperatura a 1100° C hasta la temperatura ambiente con la velocidad de 3° C/min.

El objetivo de los tratamientos térmicos fue llevar a cabo una transformación estructural de los titanatos de potasio. Primero los PTP mezclados con almidón de papa y vidrio reciclado como un material estructural y segundo para evaluar la transformación de los adsorbentes utilizados conteniendo residuos de metales pesados. Los análisis de dichas transformaciones se realizaron con la finalidad de evaluar el efecto de la temperatura sobre la transformación en el carácter adsorbente de los materiales. El tratamiento térmico a que fueron sometidos los materiales promueve una transformación en el carácter adsorbente de los materiales. Estas temperaturas y tiempos de tratamientos térmicos se eligieron en base a la literatura existente sobre transformaciones de fase.

Los cerámicos obtenidos por la sinterización se trituraron manualmente en un mortero de porcelana marca Coors de 100 ml. La fracción usada para los siguientes experimentos fue seleccionada de acuerdo a las mallas estándares No. 30 y No 40 que corresponde al tamaño de partículas de 2.0-3.5 mm.

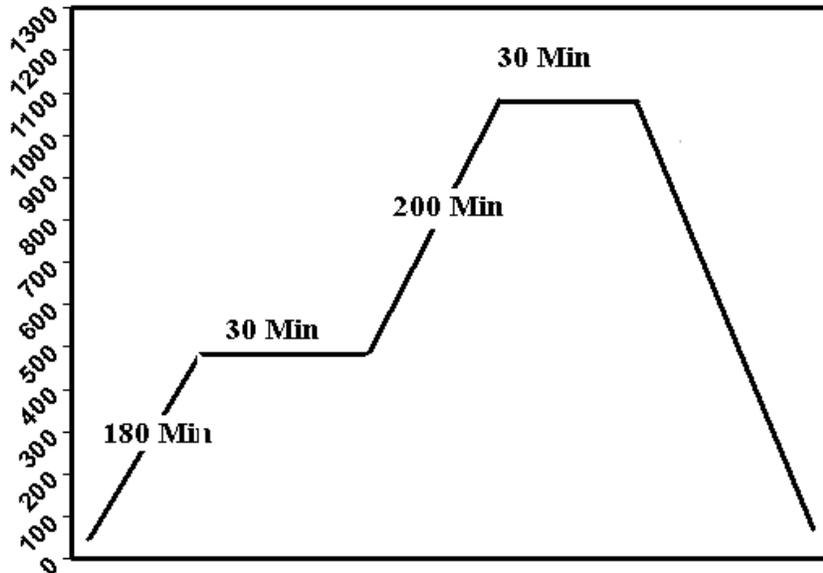


Figura 2.2. Régimen del tratamiento térmico para sinterizar los adsorbentes.

2.2 Variables experimentales

Las variables experimentales del proceso que se estudiaron fueron la capacidad máxima de adsorción, el comportamiento del pH y el tiempo de contacto entre los adsorbentes cerámicos y las soluciones conteniendo metales pesados. Los experimentos de adsorción se realizaron de dos maneras: estática y dinámica. Para los experimentos estáticos se seleccionó una proporción de 10 gramos de adsorbente por litro de solución a tratar como una cantidad apropiada para llevar a cabo los experimentos. Los adsorbentes se colocaron en vasos de precipitados de 250 ml con una proporción de 200ml de solución por 2 gramos de adsorbentes. El tiempo total de contacto para cada sistema fue de 7 horas con muestreos desde 0 hasta 420 minutos (0, 7, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360 y 420). Para el caso de los experimentos en forma dinámica se seleccionó un volumen aproximado a 53 ml del volumen de la columna de adsorbentes granulares. El flujo de paso se mantuvo constante a 140 ml/hora, durante 40 horas. Y por último los experimentos con PTP se llevaron a cabo con un tiempo fijo de 30 minutos.

2.3. Caracterización de adsorbentes sinterizados

2.3.1. Caracterización estructural

2.3.1.1 Descripción de las técnicas empleadas.

- a) Determinación de la distribución de tamaño de partícula
Técnica Láser
- b) Análisis Químicos ICP
- c) Microscopía electrónica de barrido.
- d) Difracción de rayos X
- e) Análisis Térmicos.
- f) Espectrometría infrarroja.
- g) Área Superficial.
- h) Porosimetría de Intrusión de mercurio.
- i) Determinaciones Físicoquímicas: Resistencia Mecánica, Densidad y Durabilidad Química.

Los materiales de partida (polititanatos de potasio, almidón de papa y vidrio pyrex) así como los adsorbentes cerámicos (antes y después del proceso de adsorción) fueron caracterizados mediante diferentes técnicas experimentales con el objeto de conocer sus áreas superficiales, porosidad, morfología, propiedades mecánicas, propiedades de adsorción y microestructuras. Así, el área superficial y porosidad se estudiaron mediante adsorción física de gases (nitrógeno), porosimetría de intrusión de mercurio y difracción de rayos X. La morfología fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Además, el análisis químico de las muestras se realizó a partir de técnicas espectrofotométricas de análisis químico (ICP) y absorción atómica, así como mediante análisis térmico. Las propiedades mecánicas de las muestras se dedujeron a partir del estudio de las curvas esfuerzo compresión-deformación de los cuerpos formados por adsorbentes cerámicos basados en polititanatos de potasio.

Para la aplicación de estas técnicas a la caracterización de las muestras es necesario conocer las variables que tienen lugar, así como su fundamento. En este apartado se describirán las técnicas que se emplearon, desarrollando sus fundamentos teóricos, así como las teorías empleadas en el análisis de los resultados. Las técnicas usadas más convencionales se describirán con mayor brevedad.

2.3.1.2 Medición de la distribución del Tamaño de partícula. Técnica láser.

El análisis se efectuó utilizando un analizador de tamaño de partícula por dispersión láser marca Beckman Coulter modelo LS100Q, acoplado con un módulo líquido universal siguiendo el método ISO/DIN 13320-1. Para comprobar su funcionamiento se utilizó un estándar "G15 Garnet" que posee un tamaño promedio de partículas del orden de $15.96 \pm 1.80 \mu\text{m}$ con una desviación estándar de $8,03 \pm 2,25 \mu\text{m}$. El rango de tamaño de partículas observado en este equipo va desde $0,04 \mu\text{m}$ hasta $2000 \mu\text{m}$. Dada la reactividad de los materiales de partida con el agua, se empleó, un medio anhidro, considerando el metanol apropiado para este fin.

2.3.1.3 Análisis Químico. Técnica de espectrofotometría ICP.

La técnica de análisis químico de espectrometría por ICP (Inductively Coupled Plasma) es un método espectro-fotométrico que se lleva a cabo en soluciones donde la muestra es atomizada, evaporada y excitada. Se utiliza un plasma de argón a alta temperatura que es utilizado para reducir efectos de la matriz, dando calibraciones en línea recta. La fuente de radiación emite luz policromática. Esto permite que muestras de bajo peso se analicen con un amplio rango de calibración, la capacidad de detección se lleva a cabo en límites de detección en partes por millón.

Las cinéticas de adsorción del Pb y Ni de soluciones acuosas se determinaron por espectrofotometría de emisión atómica ICP, en un equipo Thermo Elemental Thermojarrel Ash, modelo Iris Intrepid II) determinando la longitud de onda de la luz emitida proporcional a la concentración de cada elemento. El espectrofotómetro se calibró con estándares certificados NIST. La metodología de medidas correspondió a la norma ASTM E 1097-07. Las longitudes de onda aplicadas para medidas analíticas del contenido de metales pesados fueron: Ni 232.0 nm, Pb 216.0 nm, Fe 248.3 nm, Cr 357.9, Mn 279.5, Cu 324.8 nm, Zn 213.9 nm.

2.3.1.4 Microscopía Óptica. Análisis de Imágenes.

Mediante la técnica de análisis de imágenes a partir de micrografías obtenidas por microscopía óptica, se realizaron mediciones de tamaño de partícula así como el % de porosidad de los cuerpos cerámicos. El tamaño promedio de partícula de los materiales de partida (PTP, almidón de papa y vidrio pyrex) se estudió en un analizador de imágenes marca Image Pro Plus adaptado a un microscopio óptico metalográfico convencional marca Olympus modelo Vanox HMT3. Todos los materiales se prepararon dispersando 10 mg de cada muestra en 2 mililitros de etanol grado reactivo analítico, posteriormente se trataron en un ultrasonido marca Beckman modelo 500 durante 30 minutos, al fin de este tiempo, se tomó una gota de cada muestra y las partículas dispersas en la

gota se fijaron en portamuestras de vidrio. Las muestras ya fijadas se recubrieron con oro electrolítico, para mejorar las condiciones de observación en el microscopio. En la medición se tomaron 20 gránulos para el caso del almidón por campo en un total de 20 campos. Para todos los polvos la metodología fue la misma. Se tomaron 20 campos diferentes con un promedio de 20 partículas cada uno, para después realizar la medición con la ayuda del software Image Pro Plus. El tamaño de partícula de los PTP no se determinó por microscopía óptica. La medición se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido.

2.3.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido.

Las características estructurales y morfológicas de las muestras fueron tratadas en un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo XL-ESEM ambiental. Con sistema de espectrometría de energías dispersivas de rayos X, Marca EDAX, modelo: Pegasus

Las condiciones de operación fueron: distancia de trabajo de 39mm para análisis y desde 7.5 y hasta 10 mm para la toma de fotomicrografías, 20 kV de corriente eléctrica, además de un spot-size de 4.5. El modo de electrones retro-dispersados fue seleccionado para la toma de fotomicrografías y el de electrones secundarios para los análisis de EDS.

2.3.1.6 Difracción de rayos-X.

El seguimiento de las fases en los materiales de partida, sintetizados y sinterizados se realizó con esta técnica. El equipo empleado fue un difractor marca Philips modelo X'pert de geometría Bragg-Brentano, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu y monocromador secundario (filtro de Ni) trabajando a 40 KV con rendijas de apertura y recepción grandes ($1^\circ, 1^\circ, 1^\circ$, y 0.15°). Los registros se efectuaron de 5° a 80° , con un paso de 0.05° , y un tiempo de conteo de 5 s. La adquisición y el tratamiento de los datos se efectuaron utilizando el programa WinFit 2006.

2.3.1.7 Análisis Térmico.

El análisis térmico se llevó a cabo en un analizador marca Perkin Elmer modelo 1700. Se seleccionaron algunos materiales sin tratamiento térmico para su caracterización mediante esta técnica. Dicha técnica consiste en colocar de 50 a 100mg de muestra en una termobalanza, al someter la muestra a temperatura, los datos son procesado para obtener la curva donde se pueden observar los distintos eventos térmicos que sufre la muestra al ser tratada térmicamente. En este trabajo se pesaron 50 mg por cada muestra analizada en la termobalanza analítica. Los resultados por esta técnica indicaron que los

rangos de temperaturas utilizadas deberían estar en el intervalo desde 800 hasta 1100° C, debido a que en este rango de temperaturas se presentan las transformaciones de fases composicionales de mayor importancia en esta investigación.

2.3.1.8 Espectrofotometría Infrarroja (IR).

Con el fin de caracterizar los materiales adsorbentes y sus tipos de enlaces previo y posterior al proceso de adsorción, se realizaron análisis por la técnica de Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) de algunos materiales de estudio, usando un espectrofotómetro Perkin Elmer-783. Para el análisis FTIR, se utilizaron discos de KBr, conteniendo 10mg de polvos cerámicos muy finos de materiales adsorbentes.

Mediante esta técnica se obtienen espectros que muestran una serie de bandas a diferentes longitudes de onda graficadas contra la absorbancia o transmitancia. Las longitudes de onda permiten identificar los enlaces o grupos funcionales presentes en las muestras. Por lo tanto, este análisis ayuda a determinar las estructuras y a estudiar las características de los enlaces de las muestras. Los análisis de espectrometría IR se analizaron en un rango de 500 - 2500cm⁻¹ medidos por el método de disco de KBr.

2.3.1.9 Área superficial específica y la isoterma de adsorción de gas

El área superficial específica y la isoterma de adsorción de nitrógeno se investigaron usando el equipo AUTOSORB-1 equipado con un procesador de datos AS1 Win Version 1.51 (Quantachrome Instruments).

Las medidas se realizaron en base al método Brunauer-Emmett-Teller (BET) que es el procedimiento mas ampliamente usado para la determinación del área superficial de materiales sólidos e involucra el uso de la ecuación BET

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

en donde W es el peso del gas adsorbido a una presión relativa, P/P₀ y W_m es el peso de adsorbato constituyendo una monocapa de cubierta superficial. El termino C, la constante BET C, se relacionan a la energía de adsorción en la

primera capa adsorbida y consecuentemente su valor es una indicación de las interacciones de adsorbato/adsorbente.

2.3.1.10 Porosimetría de Mercurio

Una de las técnicas utilizadas para medir la meso y macroporosidad es la porosimetría de mercurio. Esta técnica permite conocer el volumen y la distribución de los poros mediante la determinación del volumen de mercurio introducido bajo presión, así como la densidad de la partícula. Cuando un sólido se sumerge en un líquido, que no moja su superficie, como es el mercurio, no puede entrar en los poros espontáneamente a no ser que se le suministre, cierta presión externa que provoque la entrada en estos. Cuanto menor sea el diámetro del poro, mayor deberá ser la presión que se haya de suministrar al líquido para que pueda penetrar en la porosidad.

El equipo experimental utilizado fue un porosímetro de Mercurio Quantachrome Autoscan 60. Los rangos de presión del equipo varían entre 0.003- 414 MPa. Las probetas utilizadas fueron de una geometría cilíndrica, con un tamaño de 8mm de diámetro por 5 cm de longitud. De esta técnica se puede obtener información del volumen de mercurio intruido y, por lo tanto la porosidad conectada. Además, se puede calcular la distribución de tamaño de poros derivando la curva acumulada de intrusión con respecto al radio. Si se considera que el sistema poroso está formado por poros tipo cámara, situados entre poros de tipo cilíndricos, la porosimetría de intrusión de mercurio proporciona principalmente información acerca de los poros tipo tubulares.

Debido a la relevancia de este tipo de poros en los fenómenos de transporte de fluidos en el material y su durabilidad. En el presente trabajo se va a utilizar la caracterización del sistema poroso principalmente con porosimetría de mercurio. El intervalo de radio de poros, se puede determinar a partir de esta técnica y comprende medidas en poros desde 0.002 hasta 100 μ m.

2.3.2. Propiedades Mecánicas y Fisicoquímicas.

2.3.2.1 Resistencia mecánica a la compresión.

Las propiedades mecánicas de los adsorbentes cerámicos porosos a base de polititanatos de potasio, almidón y vidrio pyrex reciclado fueron obtenidas mediante el análisis de las curvas esfuerzo de compresión-deformación. El ensayo de compresión consiste en la aplicación de un esfuerzo uniaxial en el eje vertical del monolito cilíndrico hasta provocar la fractura del material.

Para la realización del ensayo se produce una deformación del material, con una velocidad de deformación constante, midiéndose el esfuerzo que hay que

realizar para mantener dicha deformación. En el ensayo mecánico, ambas caras del cilindro deben ser perfectamente paralelas, por lo que los monolitos se trataron para una realización correcta del experimento. Las muestras a analizar consisten en cilindros con una relación de longitud /diámetro de $L: D = 1.5$. Estos ensayos se realizaron con una máquina de ensayos de la Marca Controls modelo 720, utilizando 10 kN de carga y una velocidad de deformación de 1 mm/min, a temperatura ambiente.

De los ensayos de compresión se puede obtener una gran información sobre las propiedades mecánicas del material al representar el esfuerzo de compresión frente a la deformación.

El esfuerzo de compresión se define según la ecuación:

$$\sigma = F/A_0$$

donde: F es la fuerza a la que se somete el monolito y A_0 su sección.

2.3.2.2 Durabilidad química.

La durabilidad química se usa normalmente para expresar la resistencia que presenta un material a ser atacado por diferentes agentes acuosos o atmosféricos. No existe una medida o valor absoluto de la durabilidad química, por esta razón los materiales adsorbentes cerámicos son graduados de alguna manera después de someterlos a condiciones experimentales similares.

Se realizaron pruebas de durabilidad química a las muestras en medios neutros. El procedimiento experimental se hizo de acuerdo a los estándares internacionales JISR-3520 (Japón) para resistencia en medios acuosos. Los requerimientos para las pruebas se muestran en la Tabla 2.6, la tabla 2.7 muestra el material y equipo utilizado.

El procedimiento consistió en introducir una cantidad conocida de polvo de muestra (adsorbentes usados y cargados con metales pesados, posteriormente prensados y tratados térmicamente. Triturados hasta pasar la malla estándar #3) en vasos de vidrio Pyrex con capacidad de 110 ml, conteniendo la solución a aplicar (agua destilada). Las condiciones de prueba se describen en la Tabla 2.9. El tratamiento se realizó a 96°C en una estufa de vacío. Después del tratamiento, la mezcla se filtró usando un papel filtro (previamente pesado), se secó a 60°C y se pesó una vez más para estimar las pérdidas en porcentaje en peso del material.

Requerimiento	Característica
Tamaño de partícula en polvo en mm Malla No. 35	0.1-0.3
Peso de la muestra en gramos	2
Medio Aplicado	Agua destilada
Volumen de la solución en ml	50
Tiempo de tratamiento en horas	3
Temperatura del tratamiento en °C	96

Tabla 2.6. Requisitos para las pruebas de durabilidad química de acuerdo a las normas internacionales JISR-3520 y GOST 10134-82.

Equipo	Características	Uso
Balanza de precisión	Marca ADN	Pesaje
Estufa de vacío	Marca Lab-line	Tratamiento a 96°C y secado a 60°C
Embudos	Vidrio Pyrex	Filtrado
Filtros	Equivalente Wachtman # 42 de 125mm	Filtrado
Mascarilla	Tipo 3M	Protección personal
Contenedores de plástico	Capacidad 110ml	Almacenaje

Tabla 2.7. Material y equipo utilizado para las pruebas de durabilidad química.

2.3.2.3 Densidad

La determinación de la densidad se midió utilizando el principio de Arquímedes, en el cual la densidad de un sólido se determina utilizando un líquido de densidad ρ_0 conocida, en este caso tolueno de 99.5% de pureza. El sólido es pesado en aire (X) y posteriormente en el líquido auxiliar (Y), las mediciones se hicieron a 25°C. Se utilizó una balanza analítica Ohaus, Explorer

equipada con accesorios para mediciones de densidad. El procedimiento fue el siguiente:

- a) Instalación de los accesorios en la balanza, encendido y calibrado.
- b) Colocación de un vaso de precipitado de 110ml con el etanol, en la balanza.
- c) Pesaje de la muestra en el aire.
- d) Introducción de la muestra en etanol por 15 minutos para la penetración del líquido y estabilización del peso.
- e) Pesaje de la muestra sumergida en el tolueno.
- f) Cálculo de la densidad usando la ecuación siguiente:

$$\rho = \frac{X}{X - Y} * \rho_0$$

donde: ρ = Densidad del sólido.

X = Peso del sólido en el aire.

Y = Peso del sólido en el etanol.

ρ_0 = Densidad del etanol a una temperatura dada.

2.3.3. Propiedades de adsorción.

2.3.3.1 Reactivos para preparar las soluciones.

Tipo de sal	Características (pureza)	Proveedor
Agua destilada		CTR
Nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$	Polvo Blanco 99.9%	CTR
Sulfato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.	Polvo Verde 99.9%	CTR
Sulfato de cesio Cs_2SO_4	Polvo Blanco 99.8%	CTR
Sulfato de cromo $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	Polvo amarillo 99.7%	J.T Baker
Sulfato de manganeso $MnSO_4$	Polvo café 99.95%	J.T. Baker
Sulfato de zinc $ZnSO_4$	Polvo azul 99.9%	CTR
Sulfato de cobre $CuSO_4$	Polvo verde 99.7%	CTR

Tabla 2.8 Materiales Utilizados en la preparación de soluciones sintéticas para los experimentos de adsorción de iones metálicos.

2.4 Metodología.

Los experimentos de adsorción se realizaron de dos maneras: estática y dinámica.

2.4.1 Experimentos estáticos.

Para los experimentos estáticos se seleccionó una proporción de 10 o 15 g de adsorbente (fracción 2.0-3.5 mm) por litro de solución a tratar como una cantidad apropiada para llevar a cabo los experimentos. Los adsorbentes se colocaron en vasos de precipitados de 250 ml con una proporción de 200ml de solución por 2 g de adsorbente. Las suspensiones obtenidas se agitaron con un agitador magnético marca OHAUS-42 (velocidad 120 rpm). El tiempo total de contacto para cada sistema fue hasta 7 horas con muestreos (7, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360 y 420 minutos).

El diagrama de flujo de los experimentos estáticos de adsorción se presenta en la Figura 2.3.

Todos los experimentos de adsorción fueron realizados a temperatura de ambiente igual a 22 ± 3 oC.

Las variables experimentales del proceso que se estudiaron, además del tiempo de contacto, en esta parte de investigación fueron las siguientes

Parámetro variable	Metal pesado	
	Pb	Ni
Concentración de metal	90	110
	313	200
	500	300
	1014	400
pH	2.2	3.8
	3.8	7.5
	4.2	8.0
	5.8	
Dosis de adsorbente	10	10
	15	

Tabla 2.9 Variables experimentales del proceso de adsorción.

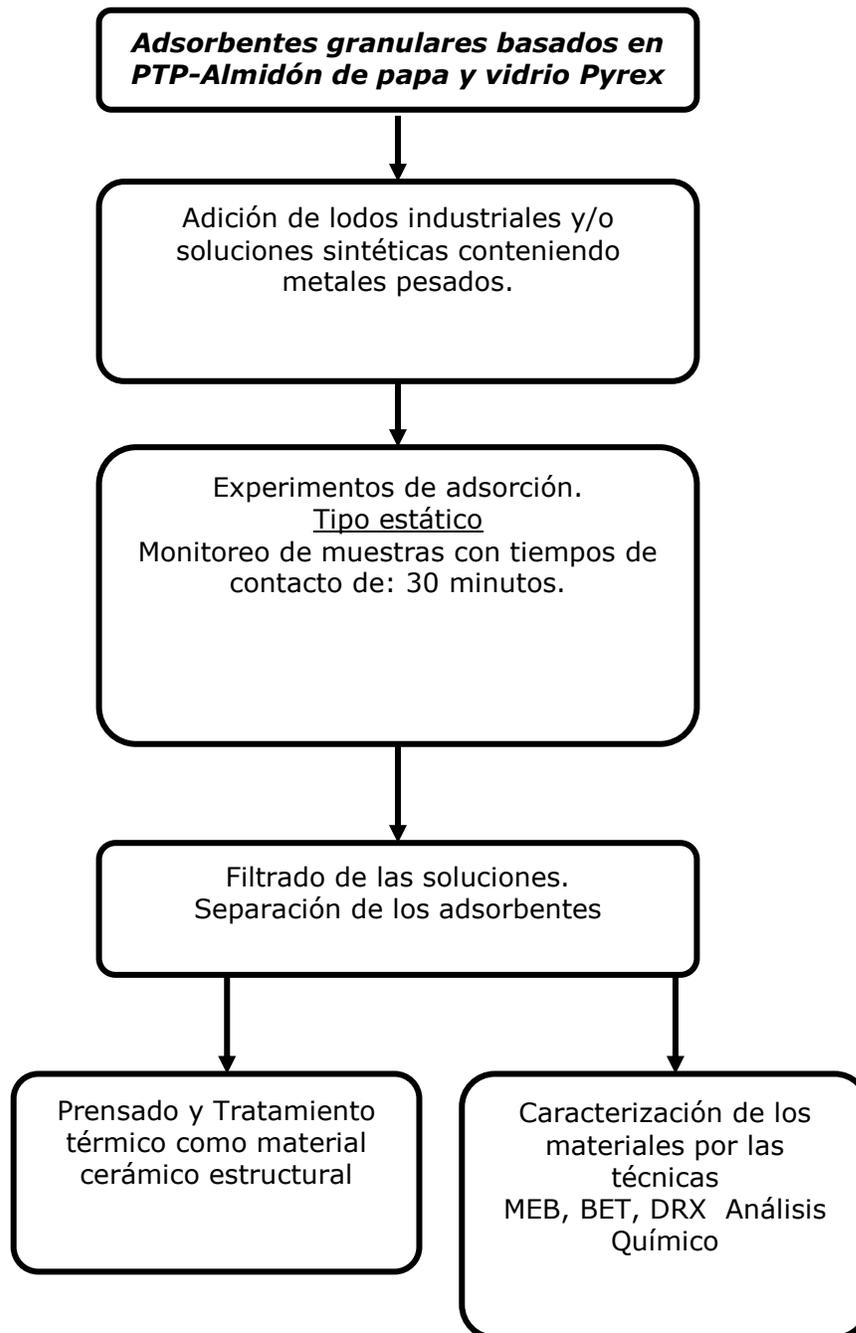


Figura 2.3 Diagrama de flujo para el proceso de adsorción de tipo estático (Tipo batch) en sistemas de adsorción con adsorbentes granulares basados en PTP-almidón de papa-vidrio Pyrex

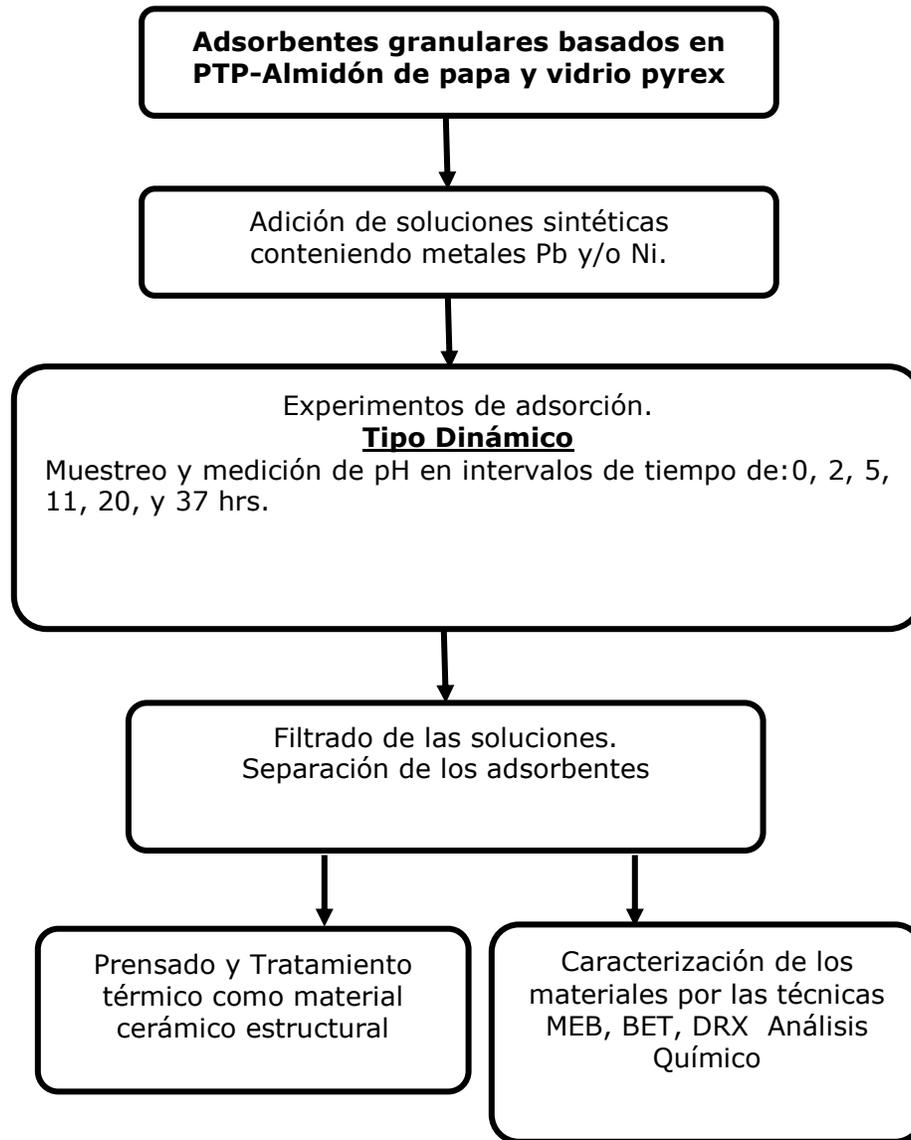
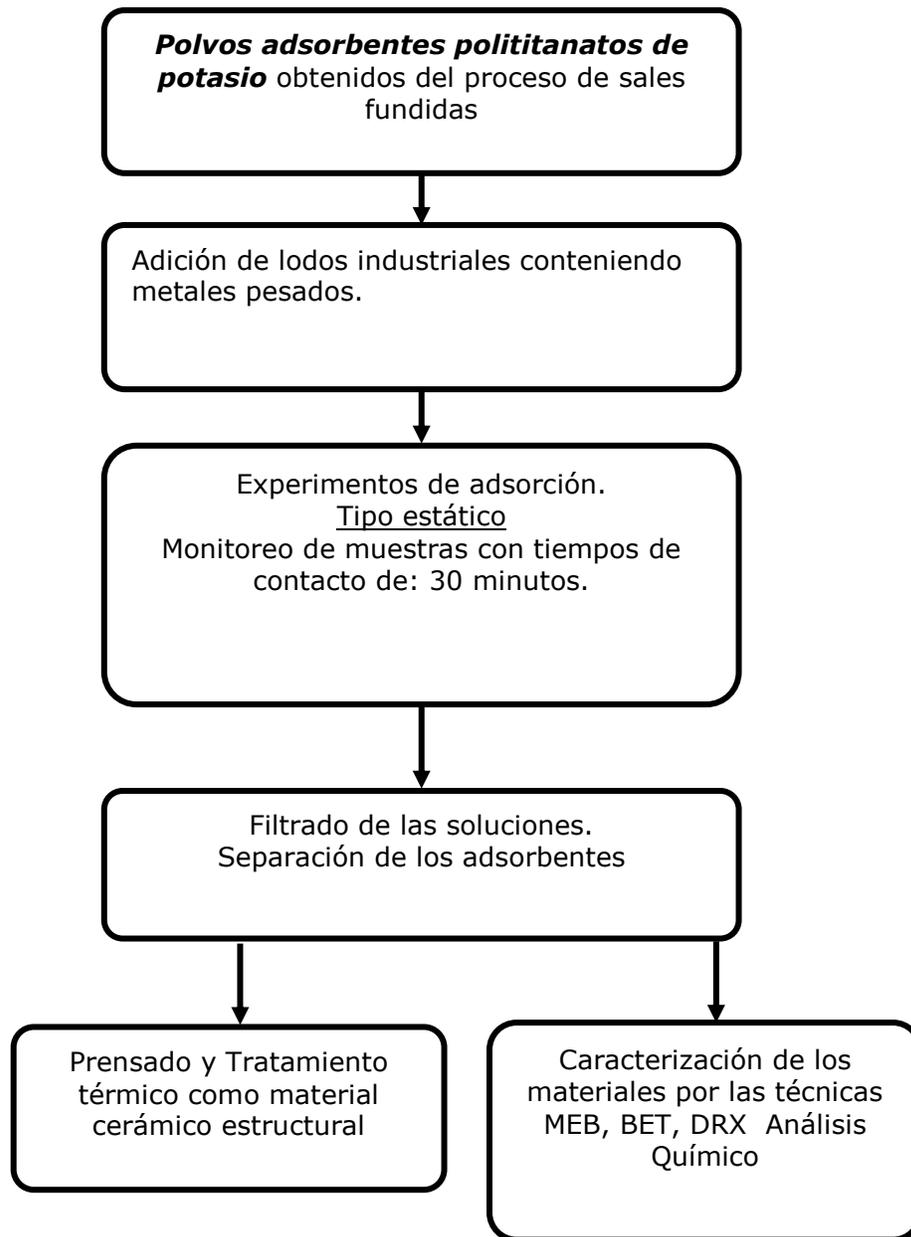


Figura 2.4 Diagrama de flujo para el proceso de adsorción de tipo dinámico (columnas) en sistemas de adsorción con adsorbentes granulares basados en PTP-almidón de papa-vidrio Pyrex.



:

Figura 2.5 Diagrama de flujo para el proceso de adsorción de tipo estático en sistemas de adsorción con adsorbentes granulares basados en PTP-almidón de papa sin vidrio pyrex.

Los experimentos adicionales fueron realizados con otros valores de pH especificados durante las medidas en series principales.

El valor de pH de las soluciones aplicadas fue regulado por una adición de ácido nítrico (concentración de 0.1M), a las soluciones de nitrato de plomo, y ácido sulfúrico (concentración de 5%), a las soluciones de sulfato de níquel.

Las medidas de pH fueron realizadas con pH-metro Marca ORION-modelo 420 plus-meter calibrado con soluciones estándares reguladoras tipo tampón de la marca J.T Baker, para la calibración de valores de pH de 4, 7 y 10. Cada solución se comparó previamente con referencia a estándares NIST (National Institute of Standards and Technology).

La adsorción de los iones de metales pesados fue estimada basándose en los resultados de medidas de concentración de metal correspondiente en la solución acuosa antes y después de adsorción.

2.4.2 Experimentos dinámicos.

2.4.2.1 Estudios dinámicos de adsorción en columnas para Pb^{2+} y Ni^{2+} utilizando PTK granulares.

En las últimas décadas se han publicado un gran número de artículos relacionados con el diseño y comportamiento de los lechos de carbón activado (Bais et al, 2005; Kim et al, 2004; Das et al, 2004). La metodología para abordar el estudio del diseño de las columnas puede variar en función del enfoque, que se le da al sistema. En esta Tesis se ha aplicado un método basado en el descrito originalmente por Michaels, 1952, para resinas de intercambio iónico y posteriormente, por Weber, 1972 y Lukchis, 1973, para lechos de carbón activado.

Las características de las columnas utilizadas en esta investigación fueron:

Tamaño de partícula=0.25-3 mm, volumen de la columna=175 ml, volumen de adsorbente= 53 ml, densidad= 3.1, peso de adsorbente= 170g, volumen de solución= 35 ml, tipo de reacción= intercambio catiónico, pH=de 3.5 a 5.8, velocidad de elusión= 2.33 ml/min., contenido (volumen) después del drenado 50%, concentración inicial del ion metálico en solución \approx 150 mg de Me^{2+} /L.

2.4.2.2 Determinación de las características de las columnas:

De la información encontrada en la literatura, se consideraron los siguientes parámetros en los experimentos en columnas, dichos parámetros se utilizan para determinar los factores fisicoquímicos que influyen en el proceso de

adsorción de iones metálicos sobre los adsorbentes cerámicos. Estos parámetros son:

- 1) El volumen de rotura (V_B), es el volumen de efluente tratado hasta el punto de rotura de la columna. Se ha considerado, arbitrariamente, que este punto se alcanza cuando la concentración relativa del efluente es de 0.02. La cantidad adsorbida en el punto de rotura se denomina X_B a saturación X_s .
- 2) La capacidad fraccional (Φ) se define como la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente en la ZTM en relación con la capacidad del adsorbente en esta zona. Es una medida de la eficiencia del adsorbente localizado dentro de la ZTM, de forma que cuanto mayor sea ésta, mayor será el valor de Φ . Los valores de Φ se sitúan entre 0 y 1 y se obtienen según la ecuación (3.1) aplicada a la curva de la rotura.

$$\phi = \frac{\int_{V_{0,02}}^{V_{1,00}} (C_0 - C) dV}{(V_{1,00} - V_{0,02}) C_0} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde $V_{1,00}$ Y $V_{0,02}$ son los volúmenes de disolución tratada hasta una concentración relativa del efluente de 1 y 0.02, respectivamente.

3). La altura de la zona de transferencia de masa (H_{ZTM}) es una medida de la velocidad de eliminación del adsorbato por el adsorbente. Cuanto mayor sea la facilidad de eliminación del adsorbato, menor será el valor de H_{ZTM} , por lo tanto, siempre se deberá trabajar en aquellas condiciones experimentales que favorezcan que este parámetro sea menor. Este parámetro es independiente de la altura del lecho, y generalmente, presenta pocas variaciones con C_0 , mientras que a velocidades de flujo mayores les corresponden mayores alturas. La H_{ZTM} se calcula a partir de la ecuación 3.2,

$$H_{ZTM} = h \left(\frac{V_{1,00} - V_{0,02}}{V_{0,02} + (V_{1,00} - V_{0,02}) \phi} \right) \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde H es la altura del lecho.

Los estudios en experimentos dinámicos en columna fueron llevados a cabo en una bureta de adsorción Marca Pyrex de dimensiones de 100 cm × 25 mm de longitud y diámetro respectivamente. En el interior de la columna se cargaron adsorbentes granulares cerámicos basados en PTK, almidón y vidrio Pyrex (con tamaños desde 2 y hasta 3.5mm). Los gránulos ocuparon un volumen 70 cc, equivalentes a 160gr de adsorbente. Los adsorbentes fueron colocados en el interior de la columna sobre una cama doble de papel filtro, que a su vez fue soportada por una malla de acero inoxidable (malla estándar #325) de 24mm de diámetro, todo esto con la finalidad de no arrastrar material fino, producido durante el proceso de elusión. El extremo superior de la columna estaba cubierto con una tapa que contenía una conexión especial para eliminar burbujas de aire. El flujo de las soluciones metálicas, se controlaron por medio de una válvula localizada en el extremo inferior de la columna. En otras investigaciones se prefiere utilizar fibra de vidrio para equilibrar los materiales adsorbentes.

Las soluciones de $(\text{PbNO}_3)_2$ se prepararon pesando la cantidad equivalente a 150 mg de plomo por litro de agua destilada, posteriormente las soluciones se agitaron durante un periodo de 30 minutos a 120 r.p.m, con la ayuda de un agitador magnético marca Corning. La concentración de sal fue seleccionada tomando en cuenta los resultados de experimentos estáticos.

Las soluciones de nitrato de plomo se prepararon a 2 condiciones de pH diferentes: una solución a un valor de pH de 5.5, sin ajuste inicial de pH, y una segunda solución a un valor de pH de 3.5 utilizando una solución de ácido nítrico (1M). Las mediciones de pH se realizaron con un pH-ímetro, Marca Orion Modelo 420 plusmeter, con un electrodo de vidrio marca Thermo.

Se realizaron estudios previos (con agua destilada únicamente) para determinar la velocidad de paso de las soluciones a través del lecho de adsorbentes cerámicos porosos. La velocidad óptima se determinó, tratando de considerar la información bibliográfica encontrada para columnas cargadas con carbón activado.

Con ayuda de un dosificador se adicionó una solución de nitrato de plomo de concentración conocida (150 mg de Pb/L de solución), este valor es un valor típico de operaciones industriales (Klein, 1985). Se fijó una velocidad de elución en una relación de $2V_0/h$ ($140\text{cm}^3/h$) y se monitorearon las muestras pasadas a través del adsorbente a diferentes tiempos (0, 2, 5, 11, 20, 37

hrs.). Los resultados de concentración de Pb y K de cada periodo, se evaluaron por la técnica de análisis químico de espectrofotometría de adsorción atómica con la finalidad de estudiar los mecanismos de reacción en columna. También se determinó el valor de pH en cada uno de los diferentes muestreos.

Las soluciones metálicas se dosificaron a la columna por medio de un sistema adaptado de dos recipientes comunicados entre si, localizados encima de la columna, garantizando así una presión hidrostática estable del líquido, así como el control de liberación del sistema. La cantidad adicionada en este dispositivo fue suficiente para abastecer mediante 40 horas cada experimento de forma continua.

Todos los experimentos se realizaron en forma independiente para cada condición de pH y de concentración.

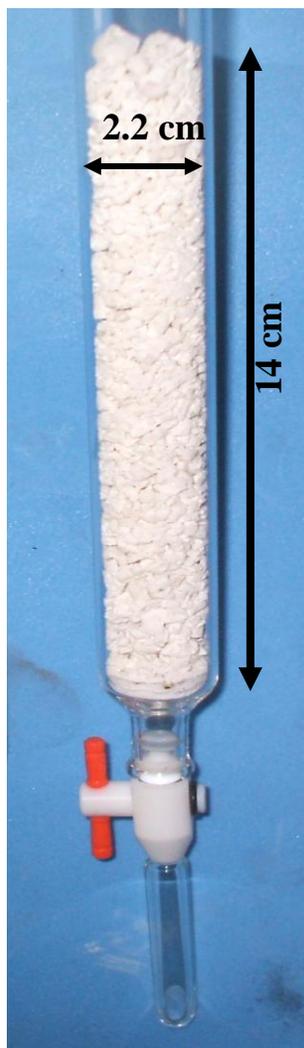


Figura 2.6. Fotografía digital de la bureta de vidrio pyrex® conteniendo los adsorbentes cerámicos. En la imagen se muestra las dimensiones que ocupa el adsorbente

El tiempo máximo de tiempo de paso de las soluciones con nitrato de plomo por el adsorbente, fue de 40 horas (adsorbentes saturados), posteriormente los adsorbentes se retiraron de la columna, se secaron a una temperatura de 60° C durante una hora. Estos adsorbentes se caracterizaron por las técnicas de MEB, DRX, análisis térmico, IR y área superficial específica.

2.4.2.3 Experimentos con Polititanatos (sin mezclar).

La experimentación con adsorbentes polititanatos sin mezclar se llevó a cabo siguiendo la metodología presentada en el diagrama de flujo de la figura 2.5

2.5 Estudios de adsorción.

Los estudios de adsorción se llevaron para determinar el equilibrio y la capacidad requerida para la adsorción de Pb(II)-Ni(II) en adsorbentes granulares basados en polititanatos de potasio-almidón y vidrio pyrex. Para el estudio del tiempo de equilibrio se mezclaron 2 gramos de adsorbente cerámico granular se mezclaron con 100 ml de soluciones cargadas con iones metálicos en recipientes de vidrio. Las mezclas se agitaron en agitador magnético y fueron monitoreadas en intervalos de tiempo previamente determinados.

Capítulo 3. Resultados y Discusión.

3.1 Caracterización de los materiales de partida.

3.1.1 Morfología y distribución de tamaño de partícula de los materiales de partida.

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de los materiales utilizados en la preparación de adsorbentes cerámicos, compuestos por polititanatos de potasio (PTP), almidón de papa y vidrio Pyrex[®](reciclado), así como los resultados de las propiedades evaluadas, en 3 diferentes condiciones: a) en los materiales iniciales, b) en los adsorbentes granulares en verde y c) en forma de pastas extruídas sinterizadas en forma granular.

Las técnicas de caracterización mediante las cuales fueron determinadas las propiedades de los materiales fueron: Difracción láser de distribución de tamaño de partícula, DRX, MEB y microscopia óptica, IR, BET, análisis térmico y porosimetría de intrusión de mercurio.

En la figura 3.1, se presentan 3 micrografías correspondientes a los materiales de partida utilizados como materias primas en el proceso de conformado de adsorbentes cerámicos granulares. Las muestras fueron preparadas de acuerdo con la metodología presentada en el apartado de la parte experimental de este trabajo.

En la Figura 3.2, se presentan las gráficas correspondientes a la distribución de tamaño de partícula para cada materia prima utilizada en la fabricación de los adsorbentes cerámicos basados en PTP. Los resultados de los análisis fueron obtenidos por la técnica láser Coulter.

Para el caso del almidón de papa Figura 3.1a, se observaron gránulos con una morfología de tipo elipsoidal, con un tamaño promedio de 30 micras, estos valores son similares a los obtenidos en otras investigaciones para síntesis de compuestos cerámicos (Gregorova et al, 2008). El tamaño promedio del almidón observado, concuerda con los resultados obtenidos para la medición de poros de transporte, que se reportaron por la técnica de análisis de porosimetría por intrusión de mercurio. Figura 3.1b.

De acuerdo con los resultados de MEB, los polititanatos de potasio están constituidos por agregados de tamaño micrométrico, los cuáles contienen en su composición partículas lamináres (placas) con dimensiones significativas desde 400 hasta 1000 nm y espesores de placas menores que 100 nm. Lo que permite considerar a esta materia prima como un nanomaterial.

La fotomicrografía de la figura 3.1c, muestra la morfología angular de las partículas de vidrio pyrex, el tamaño promedio del vidrio fue de 30 micras aproximadamente.

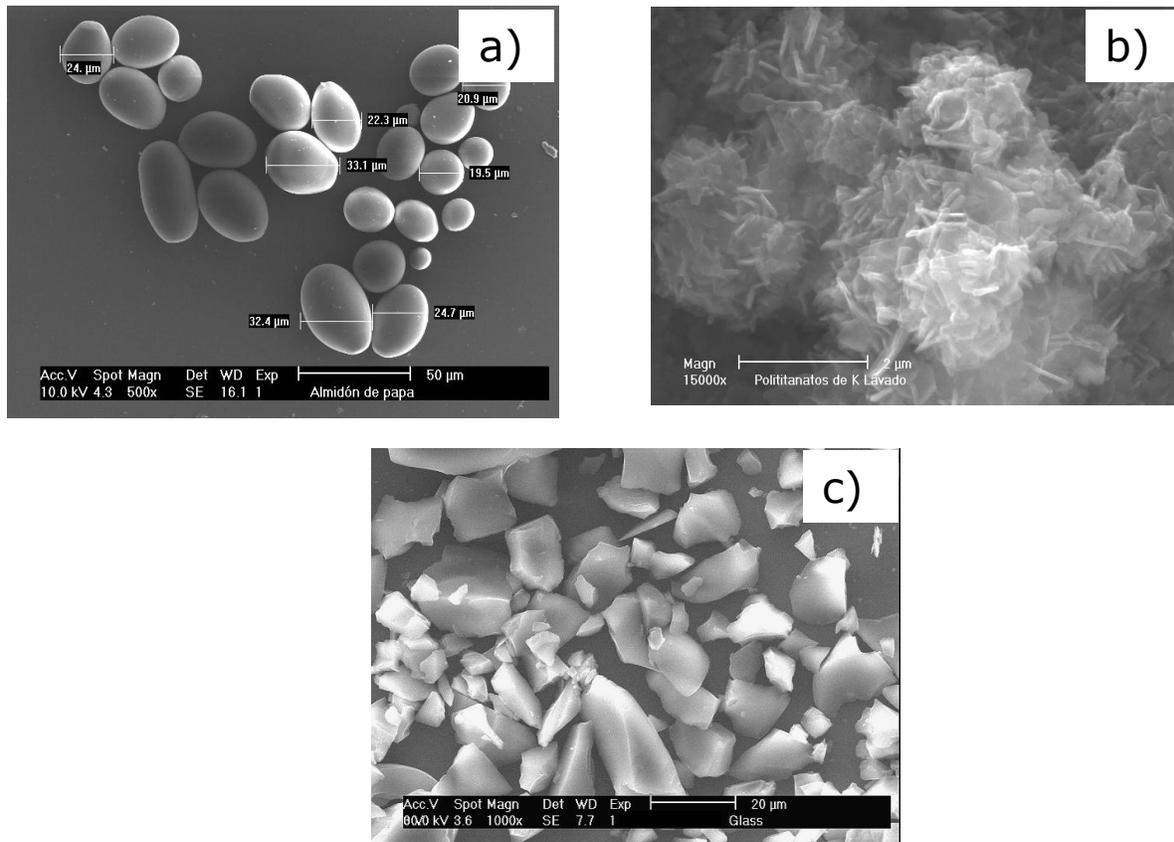


Figura 3.1. Fotomicrografías MEB de los materiales de partida utilizados en la fabricación de adsorbentes granulares. a)- Almidón de papa, b) Polititanatos de potasio y c) vidrio Pyrex ®.

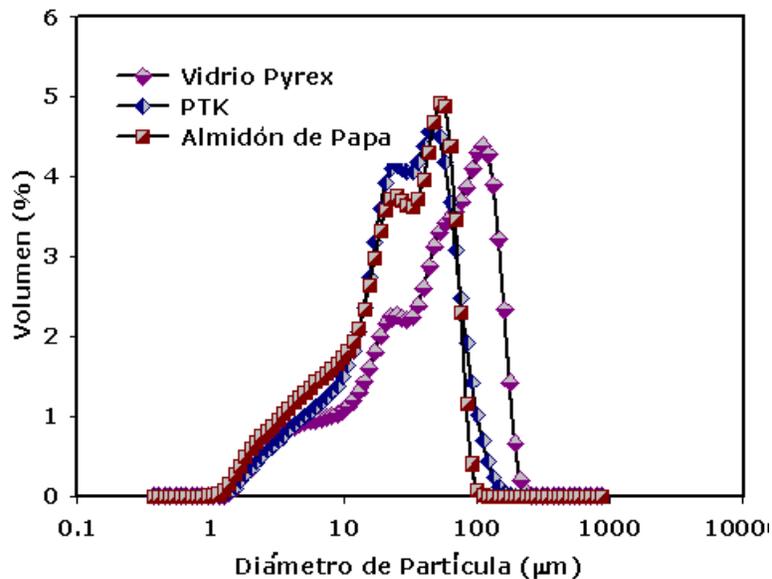


Figura 3.2. Resultados de la medición de distribución de tamaño de partícula de los materiales de partida, PTP, almidón de papa y vidrio Pyrex®.

Los resultados de los análisis por MEB concuerdan con los resultados obtenidos por la técnica láser para el tamaño de partícula, para los tres tipos de materiales en presentación en forma de polvos.

En la Tabla 3.1, se presentan los resultados de la medición de la distribución del tamaño de partícula para los tres materiales iniciales con los que se elaboraron los adsorbentes de PTP. Como se puede observar, todas las distribuciones de los materiales fueron menores a 100 micras, lo que sugiere, que se puede esperar una buena compactación de cuerpos cerámicos en verde. Los resultados permitieron clasificar a las materias primas utilizadas, como sistemas pulverulentos cohesivos.

Por otro lado, todos materiales de partida utilizados para la producción de adsorbentes a investigar, poseen morfologías de partículas no riesgosas a la salud por su aspiración, ya que no contienen fibras nanométricas y, por ende, deben poseer condiciones favorables para su manipulación.

Materia prima	Tamaño promedio de partícula (μm)
Polítitanato de potasio	31.9
Almidón de papa	64.0
Vidrio Pyrex	36.1

Tabla 3.1. Resultados de distribución de tamaño de partícula para los materiales de partida (Técnica laser-Coulter).

3.1.2 Composición química y de fases

La finalidad de realizar estudios de DRX en esta investigación, fue la de identificar y/o cuantificar fases cristalinas, así como la de obtener la composición química de los materiales empleados en las diferentes etapas del procesamiento. Los estudios se realizaron en cada uno de los compuestos iniciales: PTP, vidrio Pyrex® y almidón de papa.

En la figura 3.3, se muestran los patrones de difracción de rayos-X correspondientes a las muestras obtenidas en el proceso de síntesis de los PTP, mediante la ruta de precursores en sales fundidas. Los detalles de la síntesis de cada material, se describen en el apartado de metodología experimental de esta investigación.

Las fases cristalinas contenidas en la composición seleccionada, como la óptima, presentaron una naturaleza semi-cristalina, para un valor de N ($\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$) de 5.1. Con esta proporción las principales intensidades de difracción en el análisis DRX se obtuvieron en los ángulos 2θ de 11.2, 23.9, 29.8, 33.1, 34.7, 37.8, 43.1, 47.5, 47.7, 51.9, 55.1, 57.3, 58.7, 59.2, 61.9 y 66.4°(principales reflexiones en volumen). Con estos datos fue imposible identificar las fases utilizando la base de datos ICDD versión 2004. Sin embargo se encontró que, algunos tipos de titanatos alcalinos mezclados, de

estructura laminar poseen un orden de reflexiones muy parecido al de los PTK que corresponden a las identificaciones de $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$, ICDD con número de carta=01-089-5420; y $K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, ICDD con número de carta 01-073-0671. Considerando estos resultados, los PTK obtenidos después de una interacción química de TiO_2 , con las mezclas fundidas de KOH y KNO_3 , bajo condiciones de temperatura de síntesis a $500^\circ C$ y con un tiempo de tratamiento de fusión de 1 hora, el material obtenido se clasificó como un polititanato de potasio laminar de radio fijo de $TiO_2/K_2O=5.1$. Los polititanatos producidos también mostraron contenidos de TiO_2 sin reaccionar (figura. 3.3).

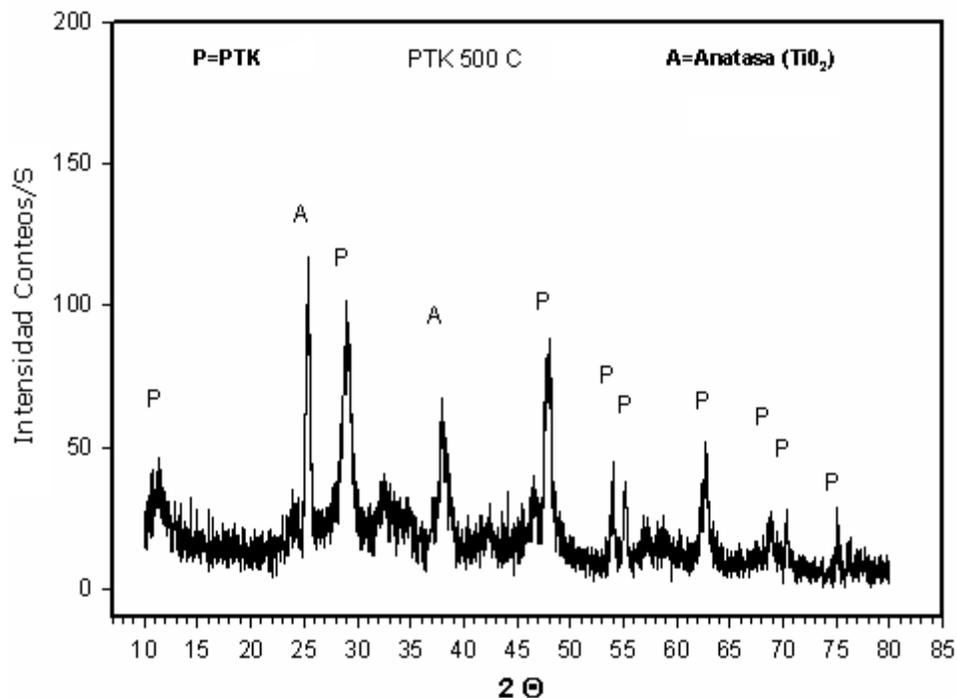


Figura 3.3. Patrón de difracción de rayos X, para una muestra de PTP, sintetizada a $500^\circ C$, con $r=TiO_2/K_2O=5.1$.

La estimación del contenido de anatasa en los polititanatos de potasio producidos, se realizó por medio de análisis cuantitativos de rayos X. Se utilizaron mezclas de proporciones conocidas de anatasa y polititanatos puros, sintetizados en las mismas condiciones, durante 6 horas de tratamiento de anatasa en sales fundidas. De acuerdo con los datos de Sánchez et al, 2008, este tiempo de tratamiento permite transformar totalmente la anatasa a PTK. El estudio de la transformación del TiO_2 , se fundamenta en los siguientes cálculos. El cálculo de la relación molar=5.1 de TiO_2/K_2O en el PTK, se estimó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$n = ([TiO_2]_o - [TiO_2]_A)/(K_2O)_o$$

Donde el $[\text{TiO}_2]_0$ y el $[\text{K}_2\text{O}]_0$ son los contenidos de TiO_2 y K_2O en los PTP, obtenidos por EDS, en análisis de microáreas; $[\text{TiO}_2]_A$ es el contenido determinado de la anatasa por análisis cuantitativos de rayos X.

Los cálculos basados de acuerdo a estas relaciones, mostraron, que el contenido de TiO_2 en el precursor sintetizado en esta investigación fue de 7.1 % (en peso).

Los resultados de los análisis en diferentes muestras de PTP, sintetizados y aplicados en esta investigación, empleando el método de EDS indicaron que la relación promedio de $\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ en polvo en esta investigación fue= 5.13 ± 0.11 (promedio de 20 mediciones en diferentes muestras del polvo sintetizado). Es muy importante mencionar que, estos datos corresponden al sistema de dos componentes (PTP y anatasa) debido a que las partículas de ambas se dispersan muy bien en un nivel nanométrico, formando un sistema homogéneo.

En la figura 3.4, se presenta el patrón de difracción de rayos X, correspondiente a la muestra de vidrio Pyrex reciclado. El difractograma obtenido confirma que el vidrio aplicado es un producto totalmente amorfo y no contiene fases cristalinas en su composición.

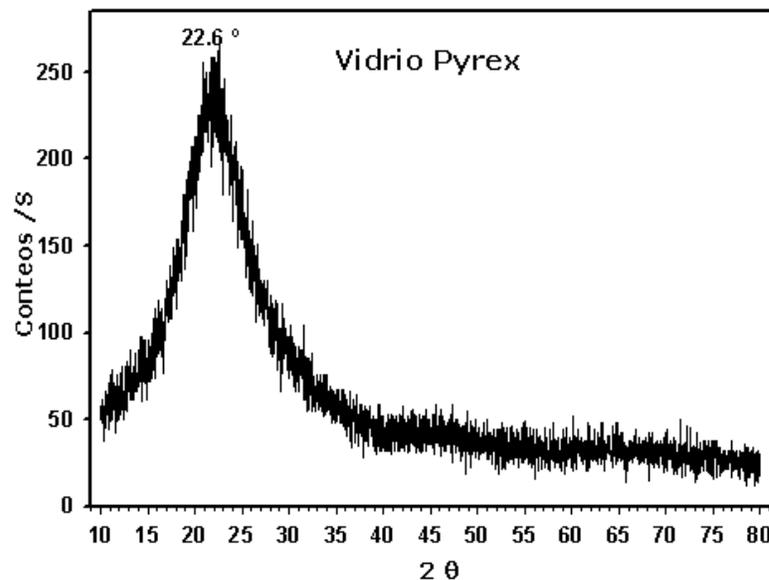


Figura 3.4. Patrón de difracción de rayos X, a partir de una muestra de vidrio Pyrex®.

Por otro lado, el patrón de difracción de rayos X obtenido para almidón de papa (figura 3.5), mostró algo de cristalinidad en el polvo aplicado.

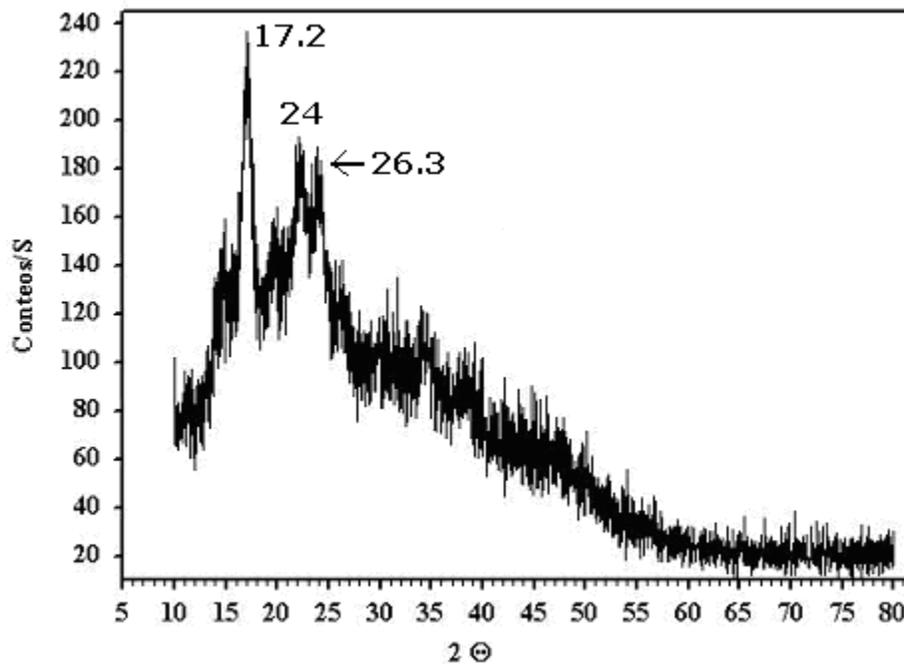


Figura 3.5. Patrón de difracción de rayos X, para una muestra de almidón de papa.

La importancia de la evaluación de la cristalinidad en el almidón, radica en la relación de su temperatura de gelatinización, con respecto a su cristalinidad, por lo tanto en muestras con mayor grado de cristalinidad, mayor será la temperatura de gelatinización. Además, dependiendo de la proporción de sus componentes (amilosa y amilopectina), dependerá la capacidad de ligar materiales en verde de tipo cerámico, como lo son los compuestos de titanio (PTP) y sílice (vidrio).

Los resultados del análisis por DRX para el almidón de papa mostraron una estructura cristalina tipo B, la cual corresponde a una estructura natural de almidón, proveniente de una solución diluida (Asa et al., 2000). De acuerdo a la base de datos ICDD, fue identificado con el número de carta: 00-39-1912 ($C_6H_{10}O_5$). Las principales intensidades de difracción identificadas, se presentaron en las posiciones a 17.2, 19.5, 22.2 24, 26.3 y 34.4°, grados 2θ de Bragg (figura 3.5). En esta investigación se utilizó un almidón de papa cuyas temperaturas de gelatinización se encontraron en el rango desde 65 a 73° C. En el apartado de análisis térmico, se describen las curvas que demuestran los efectos de las temperaturas antes mencionadas.

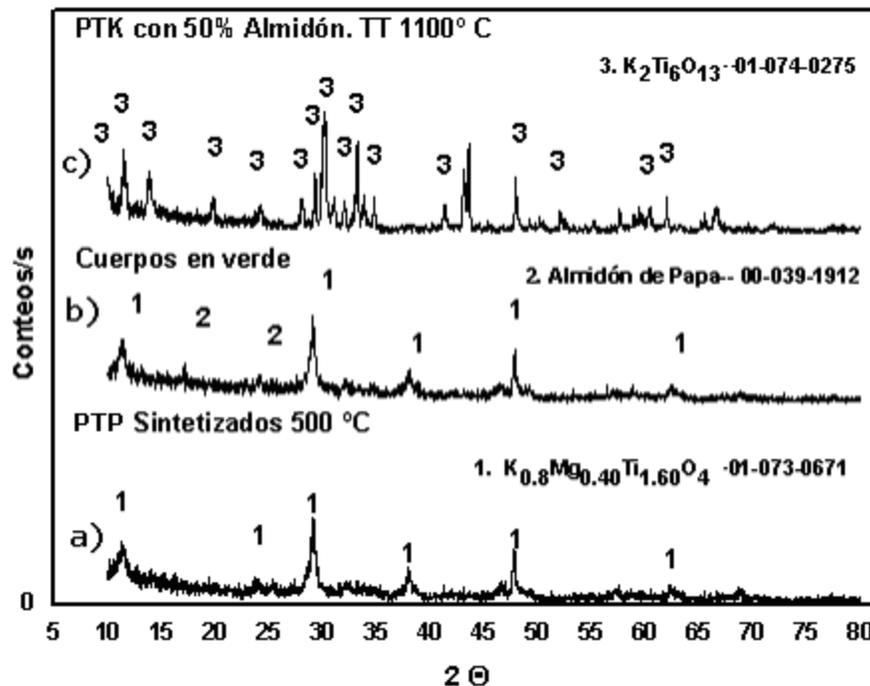


Figura 3.6. Patrones de difracción de rayos X para: a) muestras de 100% PTP sintetizados a 500, b) con 50% PTP- 50% almidón de papa, en verde y c) 50% PTP-50% almidón de papa sinterizados a 1100° C.

En la figura 3.6, se presenta la evolución de los patrones de difracción rayos X, para muestras de materiales cerámicos en diferentes etapas del proceso de fabricación de adsorbentes cerámicos granulares. a) Muestras de cerámicos sintetizados como PTP, la fase cristalina identificada fue $K_{0.8}Ti_{0.40}Mg_{1.60}O_4$, b) muestras de cuerpos cerámicos en verde (extrusión-secado), las fases identificadas fueron: $K_{0.8}Ti_{0.40}Mg_{1.60}O_4$ y almidón de papa y c) muestras de cerámicos sinterizados a 1100° C, se identificó únicamente la fase de $K_2Ti_6O_{13}$.

3.1.3 Propiedades térmicas

La técnica de Análisis Térmico Diferencial (ATD), se basa en el cambio de energía de una muestra en función de la temperatura y del tiempo; la técnica Análisis Termogravimétrico (ATG), se basa en el cambio de peso en función de la temperatura y del tiempo. Para el análisis de muestras conteniendo PTP, se pesaron muestras de 10mg y se calentaron con una velocidad de 10° C/min.

Los resultados del ATD y ATG para los materiales de partida se muestran en las Figuras 3.7, 3.8 y 3.9.

Los datos de análisis térmicos de la Figura 3.7, correspondiente a PTP indicaron que el material obtenido contenía agua adsorbida (eliminada desde 350 hasta 550° C) y agua estructural (eliminada desde 500 hasta 700° C). El termograma ATG indicó una pérdida parcial del peso de la muestra durante su análisis de 8.8% (% en peso) a 555° C, posteriormente se detectó una pérdida

de 4.7 (% en peso) a 714° C generado por la descomposición de los grupos Ti-OH (Gorokhovskiy et al., 2004) (eliminación del agua estructural).

El termograma ATD indicó la presencia de una reacción exotérmica a 703° C, la cual, corresponde al inicio de la cristalización de los PTP (Bergon et al., 1984). A una temperatura de 1030° C, existe únicamente la transformación del TiO₂ de anatasa a rutilo.

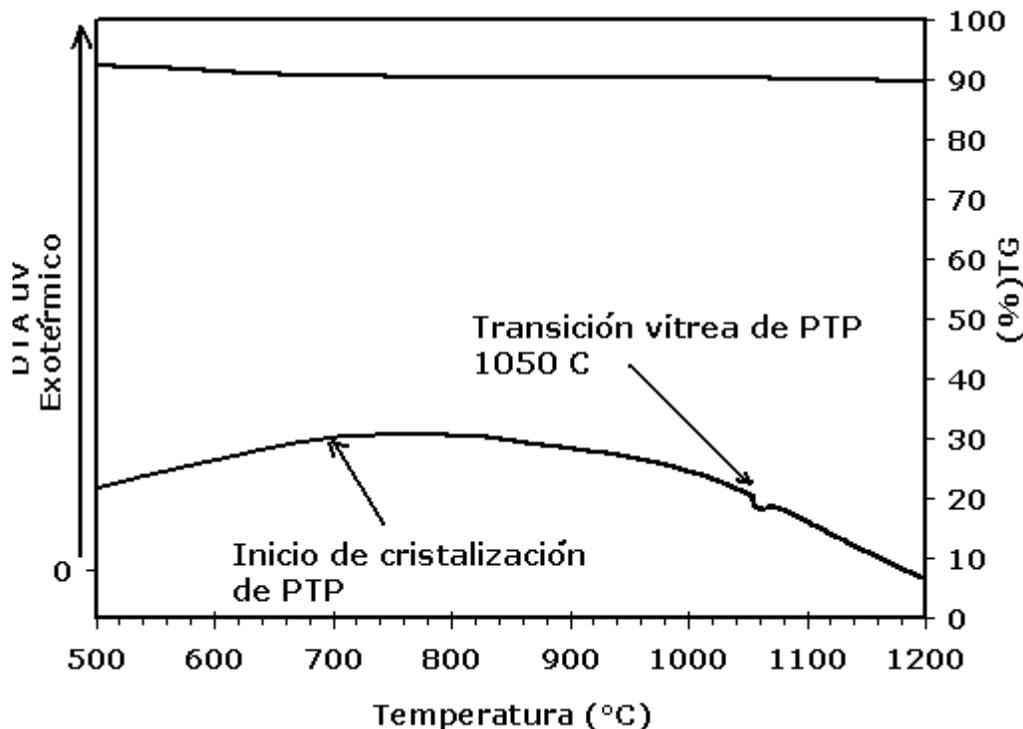


Figura 3.7. Curvas de DTA/TGA para una muestra de 100% PTP (sintetizado proveniente de sales fundidas).

En la figura 3.7, los datos del análisis térmico mostraron el comportamiento de la cristalización de los precursores de los polititanatos de potasio. El calentamiento de los PTP a una temperatura superior a 1050° C, este material mostró dos picos endotérmicos pequeños, en el rango de temperatura desde 700 hasta 750° C y el otro desde 900 hasta 950° C; sin embargo, se observa también un efecto endotérmico débil a la temperatura de 1050° C, que corresponde a la transición vítrea del PTP.

El termograma obtenido para una muestra de 100% vidrio pyrex (Figura 3.8), indicó que el vidrio utilizado en la manufactura de los adsorbentes cerámicos, no posee tendencia a cristalizarse durante el tratamiento térmico (no se presentaron picos exotérmicos) y su temperatura de transición vítrea se presentó a 547° C.

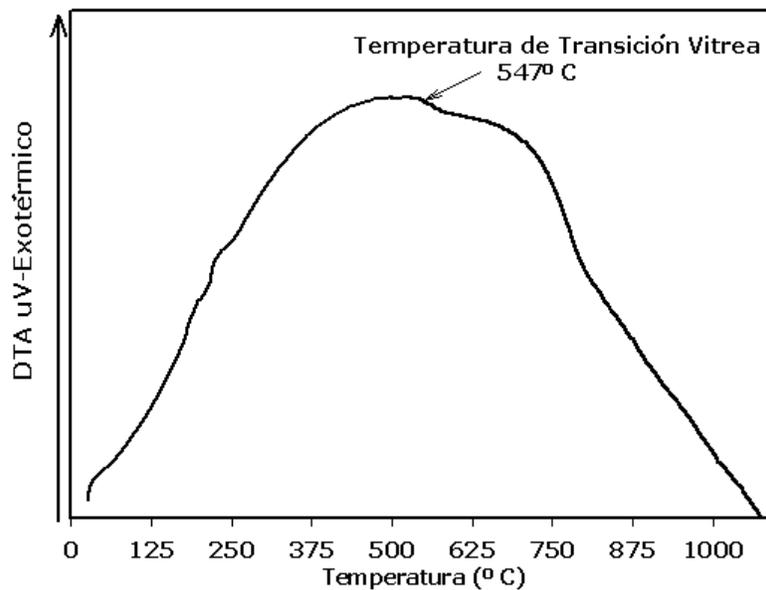


Figura 3.8. Curva de análisis térmico diferencial (DTA) para una muestra de 100% vidrio pyrex.

Los resultados de análisis térmico del almidón de papa (Figura 3.9) indicaron que, en el rango de temperaturas desde 25 y hasta 140° C, el almidón de papa mostró dos procesos: 1) la pérdida en peso relacionada a la evaporación de agua adsorbida y 2) el proceso endotérmico con un efecto térmico más intenso a 80° C. De acuerdo con los datos de literatura, este proceso corresponde a expansión volumétrica del almidón, esto como resultado del proceso de gelación de esta sustancia (Kroh et al., 1996).

Por otro lado, a temperaturas desde 275 y hasta 350° C, el almidón muestra una pérdida en peso de alrededor de 60%, la cual corresponde a su descomposición térmica (Mestres et al., 1996). De acuerdo con los resultados obtenidos y a los datos de publicaciones previas, la temperatura de 500° C, fue seleccionada como óptima, para la primera etapa de tratamiento térmico de los adsorbentes conformados mediante las mezclas de PTP-almidón-vidrio. Además se seleccionó, como la temperatura que garantiza la descomposición total del almidón de papa, así como la formación de un sistema de poros de transporte, contenidos en el adsorbente sinterizado. De la misma manera, con estas condiciones de tratamiento térmico, no se favorece la formación de fase líquida por la fusión del vidrio, lo que permite conservar la estructura de los poros abierta y continua.

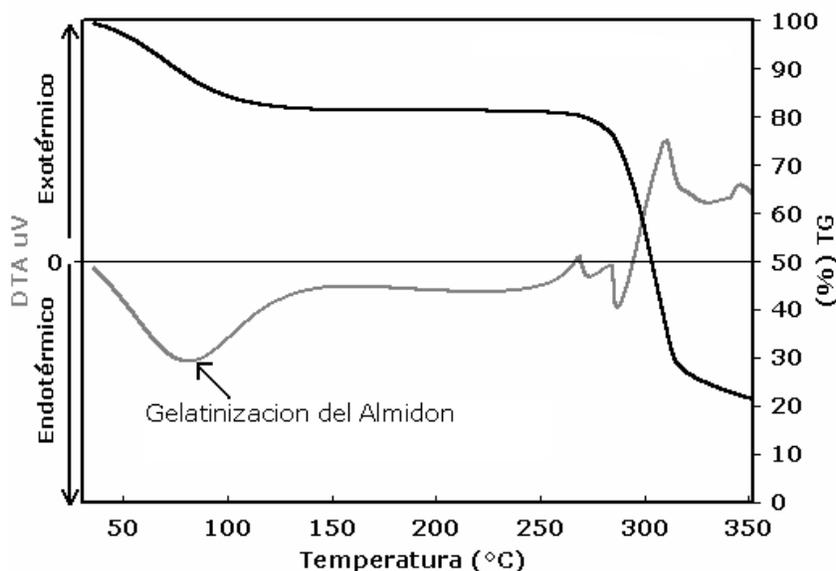


Figura 3.9. Curvas de DTA/TGA para muestras de PTP (línea negra) y vidrio pyrex (línea gris).

Por lo antes mencionado, es de vital importancia que el conformado de adsorbentes granulares, se lleve a cabo con el mayor número de partículas agregadas posible y con propiedades mecánicas óptimas para que resistan el desgaste por la abrasión de los polvos al estar en contacto entre sí, e impidan la generación de finos. Esto además asegura una alta resistencia a la compresión y a la presión de retorno. También es preferible que los adsorbentes sean insolubles al contacto con algunos solventes químicos y reactivos comunes, tales como alcohol, acetona, ácidos diluidos, etc. Algunas de las consideraciones más importantes de los adsorbentes, es que puedan soportar el desgaste a la filtración de fluidos hidráulicos y que posean alrededor del 70% de la porosidad total. (Pall et al, 1971). En el siguiente apartado se detallan las proporciones óptimas, así como, los resultados de las propiedades evaluadas de los adsorbentes granulares basados en PTP.

A continuación se presenta el análisis de las propiedades de los materiales antes y después de someterse a un procesamiento para ser aglomerados y formar adsorbentes cerámicos granulares de mayores dimensiones y de menores riesgos a la salud.

3.2 Conformado de cuerpos cerámicos

3.2.1 Selección del contenido de almidón y agua

Las pastas cerámicas extruídas en verde, se prepararon de acuerdo con la metodología reportada en el capítulo de metodología experimental, para adsorbentes en verde. En la literatura, se han reportado trabajos utilizando el almidón como un agente ligante y formador de poros hasta con un 70% de

almidón (Lickfeldt y Ferreira, 1998). Sin embargo, en esta investigación se determinó fijar la cantidad de almidón de papa, en 50% (en peso), como máximo por dos razones: primero, porque se conservan propiedades mecánicas altas con este contenido y segundo, porque el porcentaje de contracción no es mayor al 50 %(volumen), después del tratamiento térmico aplicado a la temperatura de 1100° C y además no se obtienen materiales defectuosos. Por estas razones, en todos los experimentos realizados el contenido de almidón de papa, fue de 50% (peso). El peso total de los componentes sólidos en la mezcla, se constituyó como la relación de PTP y vidrio pyrex®:almidón = 1. La cantidad de agua introducida en el sistema para formar una pasta para conformado homogénea, fue seleccionada como el 60% (peso), basándose en las recomendaciones reportadas por Gregorová et al, 2007, como las óptimas, para producir materiales cerámicos con alta porosidad abierta.

En la figura 3.10, se muestran dos fotomicrografías MEB, donde se muestra el efecto del contenido de almidón (las partículas de almidón presentaron un color gris oscuro en las mezclas de las materias primas), sobre la estructura del cuerpo cerámico en verde obtenido. Una cantidad de almidón menor a 50%, no permite consolidar mediante un tratamiento térmico, el sistema de poros abiertos, mientras que para un contenido de 50 % la descomposición de almidón puede favorecerse.

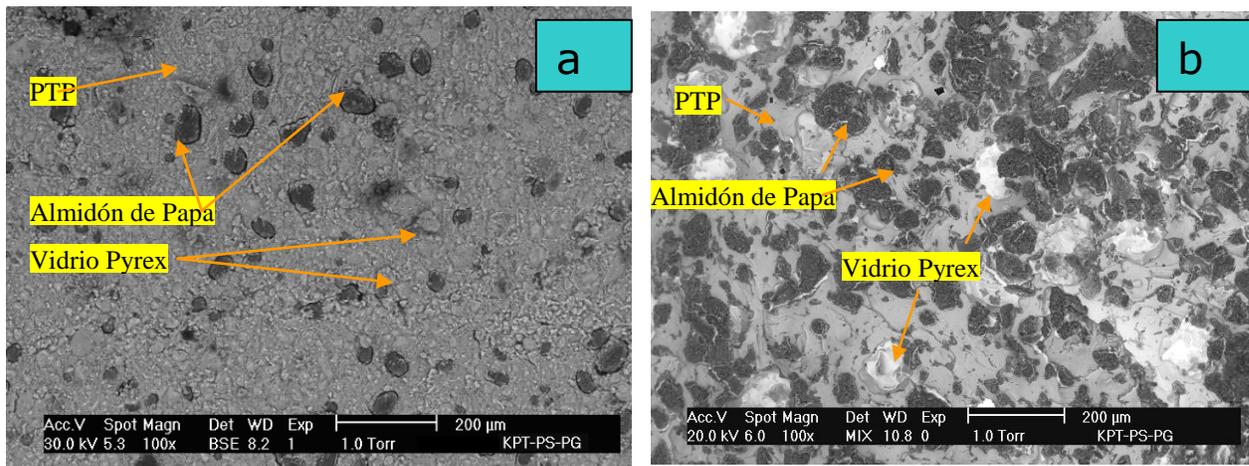


Figura 3.10. Fotomicrografías-MEB (modo ambiental) de materiales cerámicos en verde, obtenidos por el proceso de extrusión, a) 10% de almidón de papa, 83.5% de PTP y 6.5% de vidrio Pyrex. Modo de electrones retrodispersados y b) muestra con 50% de almidón de papa, 43.5% de PTP y 6.5% de vidrio pyrex. El contenido de agua fue de 60%. Modo mezclado ambos en bajo vacío.

3.2.2 Selección del contenido de vidrio

Las proporciones óptimas entre el PTK y el vidrio pyrex, se seleccionaron basándose en datos de experimentos preliminares realizados para definir la cantidad mínima de vidrio necesaria para obtener una resistencia mecánica aceptable. En la figura 3.11, se muestran fotografías digitales de los cuerpos extruídos (en verde) de dimensiones de 1 cm de diámetro por 5 cm de largo. La primera etapa del tratamiento térmico de los cuerpos cerámicos preparados en verde fue realizada a la temperatura de 65 °C durante 1 hora, con la finalidad de promover la expansión de los gránulos de almidón (Laurentin et al., 2003) y generar espacios en la matriz cerámica.

En esta investigación se aplicaron las siguientes composiciones de las mezclas de materias primas:

No. de mezcla	Contenido de los componentes, proporciones en (%) en peso			
	PTK	Vidrio Pyrex	Almidón	H ₂ O
1	45	5	50	60
2	40	10	50	60
3	35	15	50	60
4	30	20	50	60
5	25	25	50	60

Tabla 3.2. Proporciones en el contenido de vidrio pyrex utilizado en las diferentes mezclas para la fabricación de los adsorbentes cerámicos granulares.

En la Figura 3.12, se presentan los espectrogramas MEB correspondientes a los componentes de los cuerpos formados en verde por el proceso de extrusión y tratamiento térmico durante una hora a 65° C.

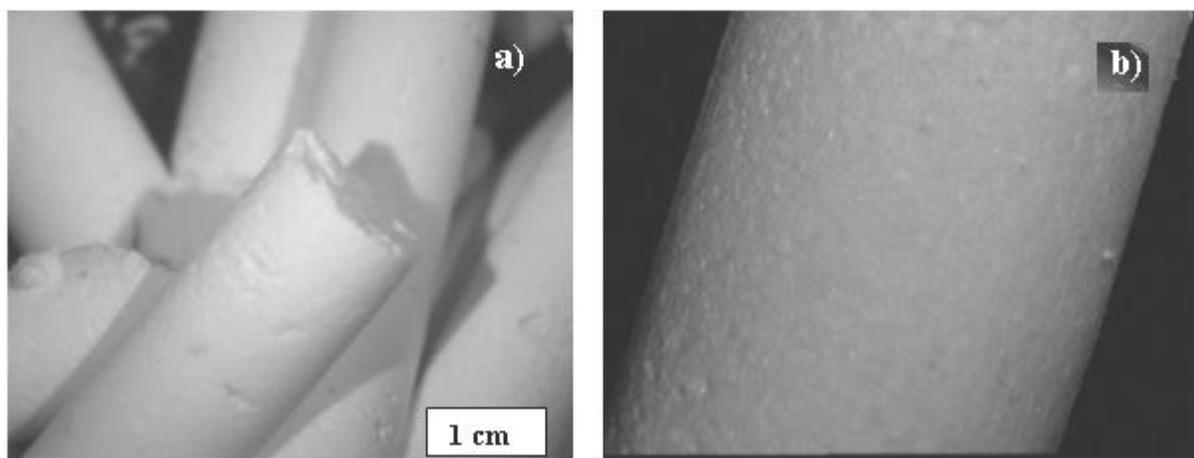


Figura 3.11. Fotografías digitales estereográficas de cuerpos cerámicos extruídos en verde con 50% (PTK-vidrio pyrex) y 50% almidón de papa, las muestras fueron tratadas térmicamente a 65° C, durante 1 hora.

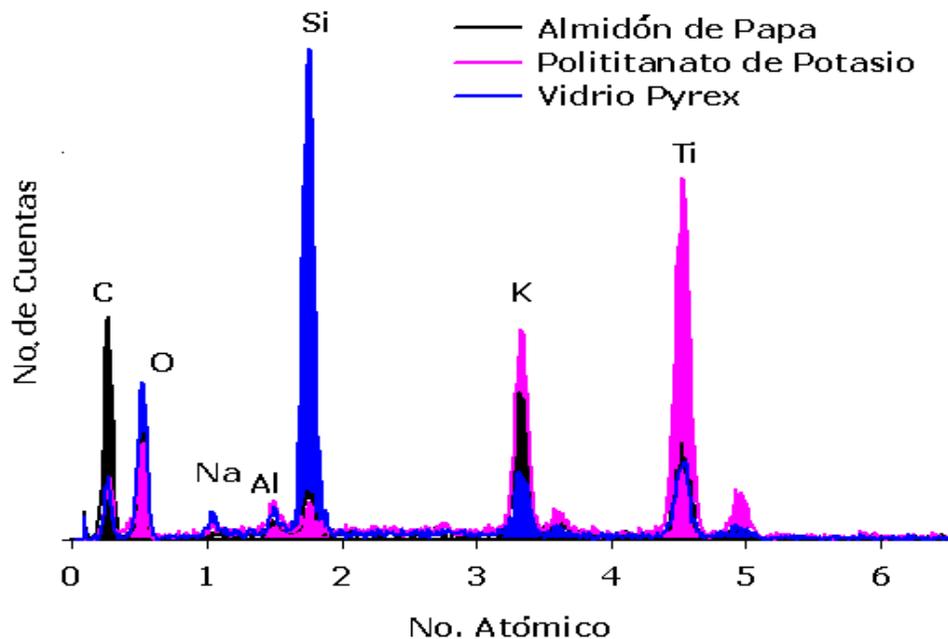


Figura 3.12. Espectrogramas MEB-EDS, de análisis de composición química obtenidos en una pasta extruída en verde por PTP, almidón de papa y vidrio.

El estudio del comportamiento térmico de los cerámicos extruídos en verde (Figura 3.13) mostró que un incremento en el contenido de PTP, en la composición de la mezcla de materias primas, disminuye el efecto endotérmico (intensidad de proceso de gelación de almidón) y, además, disminuye la temperatura de este proceso). Estos datos fueron considerados seleccionando el régimen de tratamiento térmico de los cuerpos cerámicos en verde para cada una de las mezclas de materias primas.

Para desarrollar materiales cerámicos porosos, con una porosidad interconectada regular, es fundamental la determinación de la temperatura óptima de gelatinización del almidón con la finalidad de aprovechar la expansión máxima de cada gránulo. Para las mezclas con 5% de vidrio la temperatura de expansión del almidón, se registro en 61.8° C, ésta temperatura presentó el menor efecto endotérmico. El mayor efecto endotérmico y por ende la mayor temperatura de gelatinización se obtuvo en las mezclas con 25% de vidrio aplicado.

De la analogía anterior, se concluye que la influencia del contenido del vidrio afecta directamente la temperatura de gelatinización en los cuerpos cerámicos en la condición de pre-sinterización (verde). La temperatura para el contenido de las mezclas con 10% de vidrio, se presentó a la temperatura de

67.6° C. como la temperatura óptima para la expansión de los gránulos de almidón mezclados con los PTP.

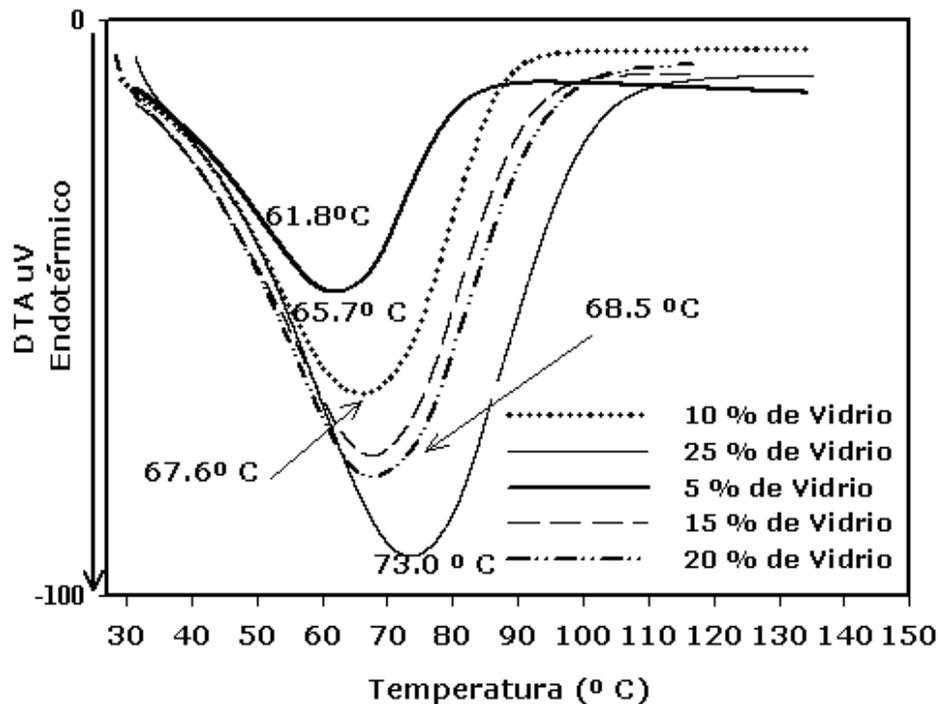


Figura 3.13. Curvas de análisis térmico para muestras de cuerpos cerámicos en verde extruídos y con diferente contenido de vidrio. La temperatura máxima de análisis fue de 135° C, para todas las muestras.

3.3 Selección del contenido de vidrio en la composición de las materias primas.

3.3.1 Análisis Morfológico.

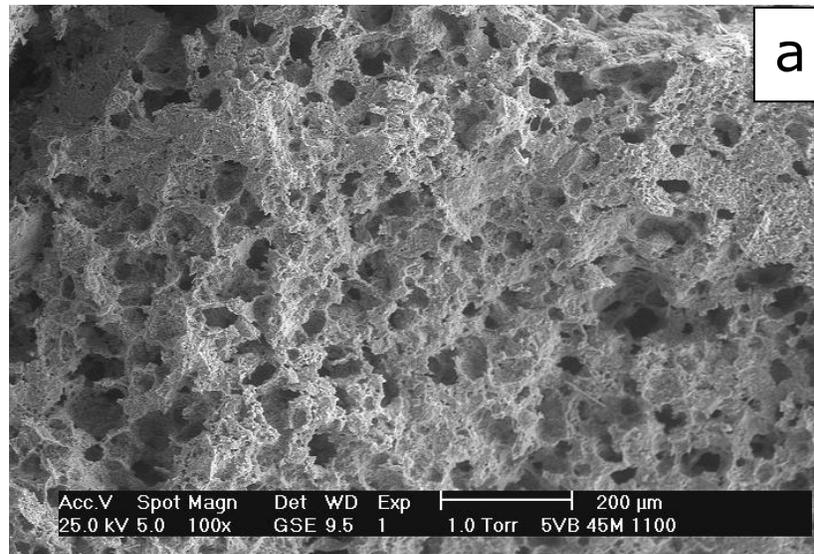
La sinterización es un tratamiento térmico que da lugar a la densificación de los materiales cerámicos extruídos, obteniéndose una pieza de elevada densidad en la mayoría de los casos. Es necesario tener en cuenta factores tales como la temperatura de sinterización, el tiempo, y la atmósfera del horno.

La etapa de sinterización consiste en el tratamiento térmico de la pieza en verde, durante el tiempo de operación, t_s , y la temperatura, T_s , habitualmente inferior a la de fusión de sus partículas, e inferior a la de cambio alotrópico si lo tuviera.

El proceso de sinterización induce una contracción dimensional en la muestra, en función del tiempo, en beneficio del incremento de las uniones entre granos y de la disminución del tamaño del poro.

Por medio de la sinterización, la pieza en verde se transforma en una pieza con la resistencia necesaria para ser aplicada con fines industriales, lo que se logra por la consolidación y extensión de las uniones cohesivas inter-superficiales.

En las figuras de la 3.14 a la 3.19, se presentan las fotomicrografías de los materiales cerámicos sinterizados a las condiciones mencionadas en el capítulo de metodología experimental de esta tesis (1100° C, durante 1 hora). La composición de las materias primas, se seleccionó en base a las mezclas marcadas en la Tabla 3.2 de este capítulo.



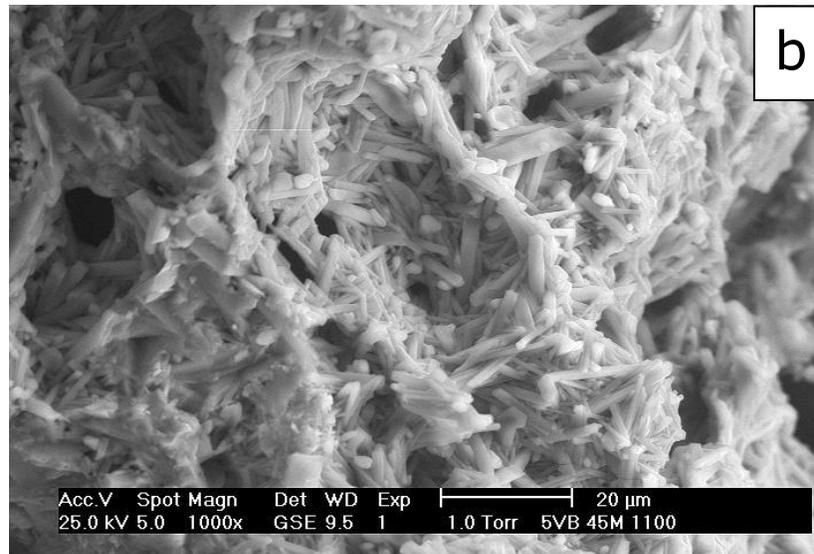
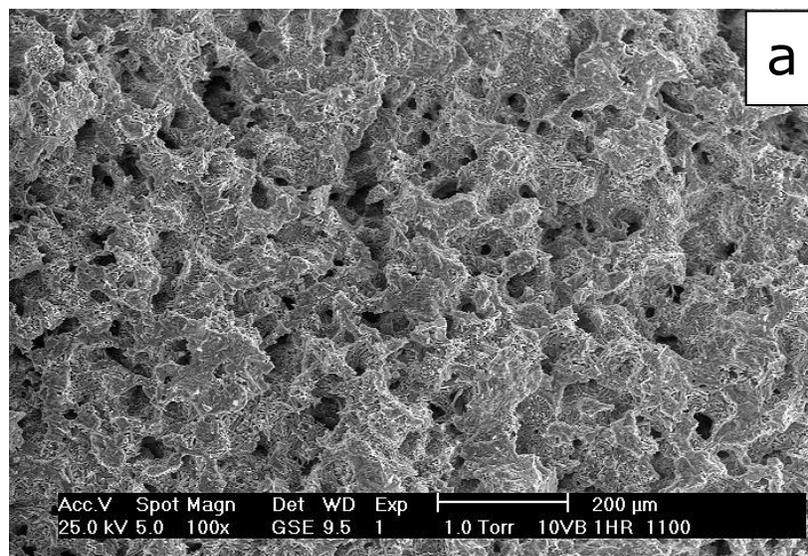


Figura 3.14. Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 45% de PTK, 5% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora. A) 100X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío).



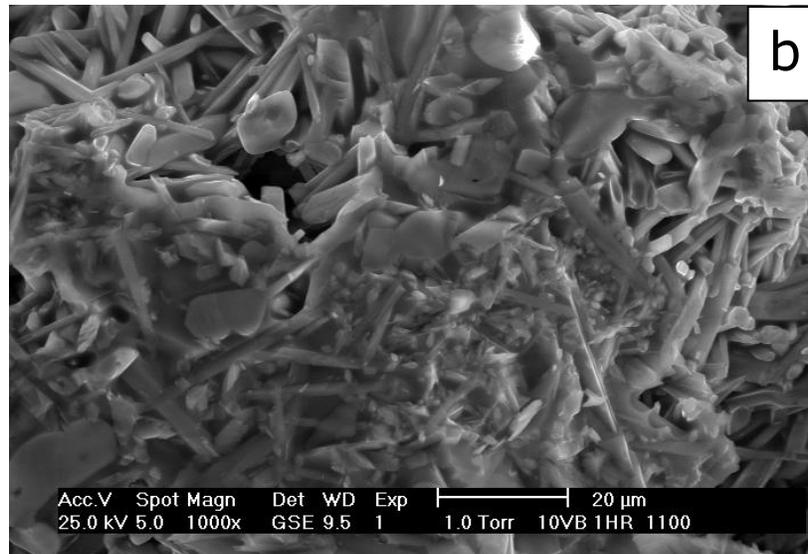
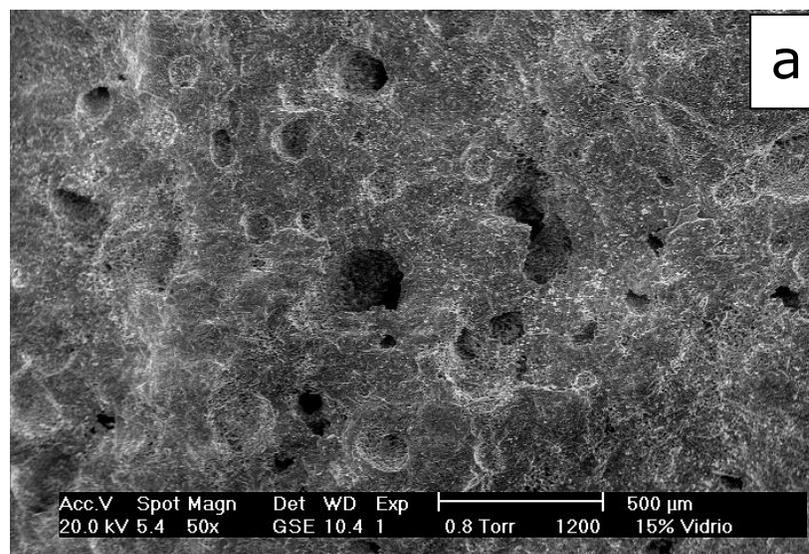


Figura 3.15. Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 40% de PTK, 10% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora. a) 100X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío).



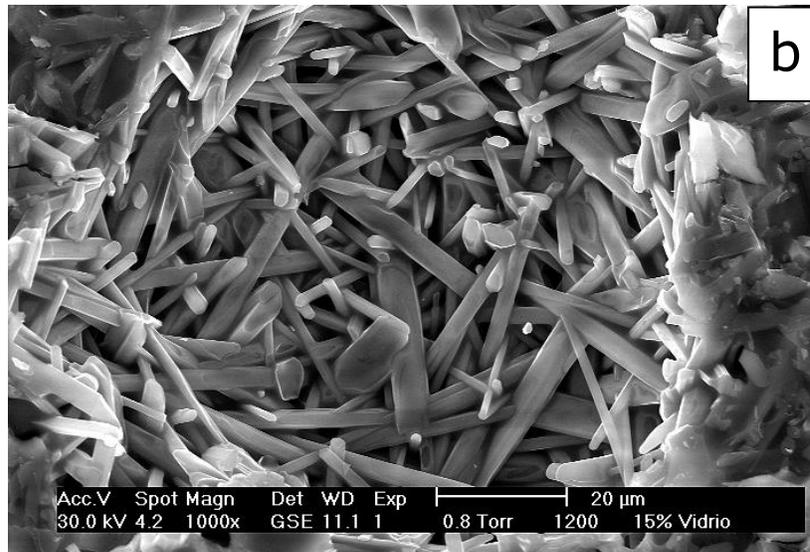
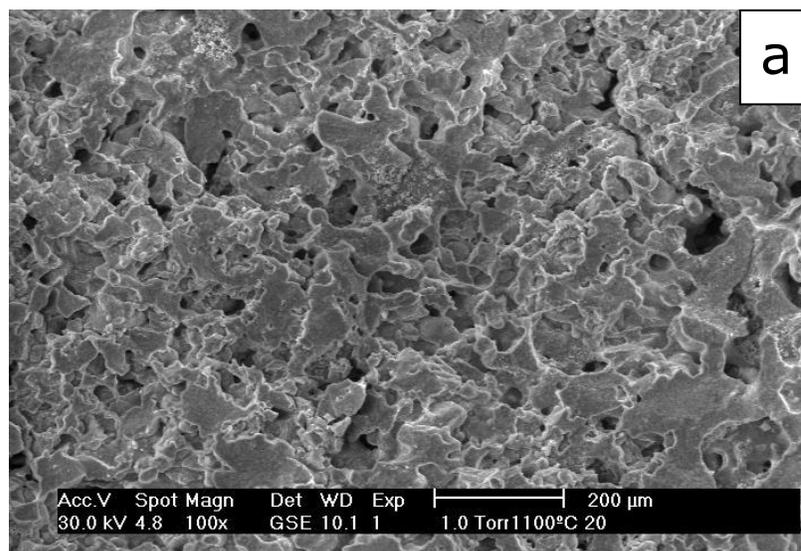


Figura 3.16_ Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 35% de PTK, 15% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora. a) 50X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío).



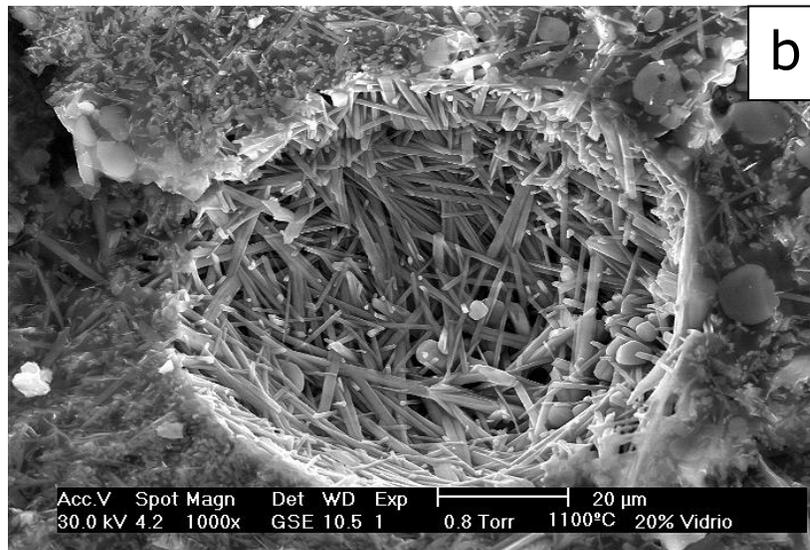
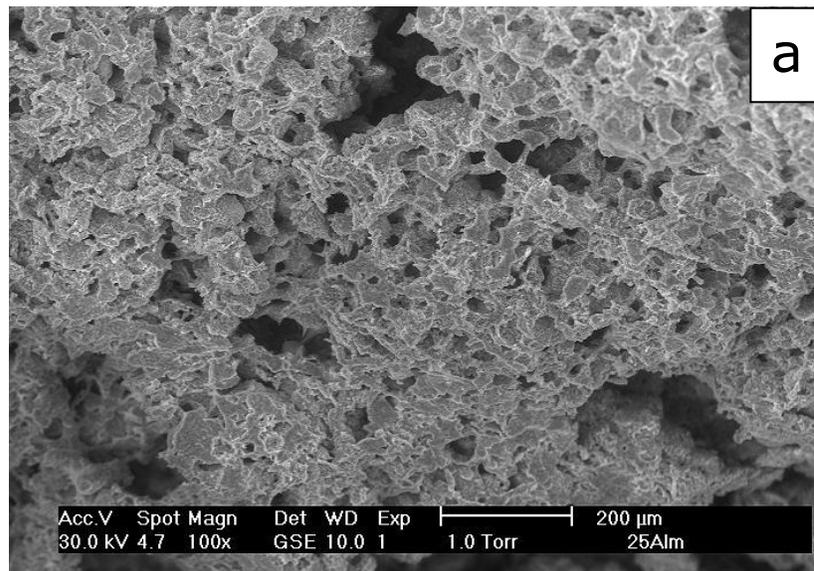


Figura 3.17. Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 30% de PTK, 20% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora. a) 50X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío).



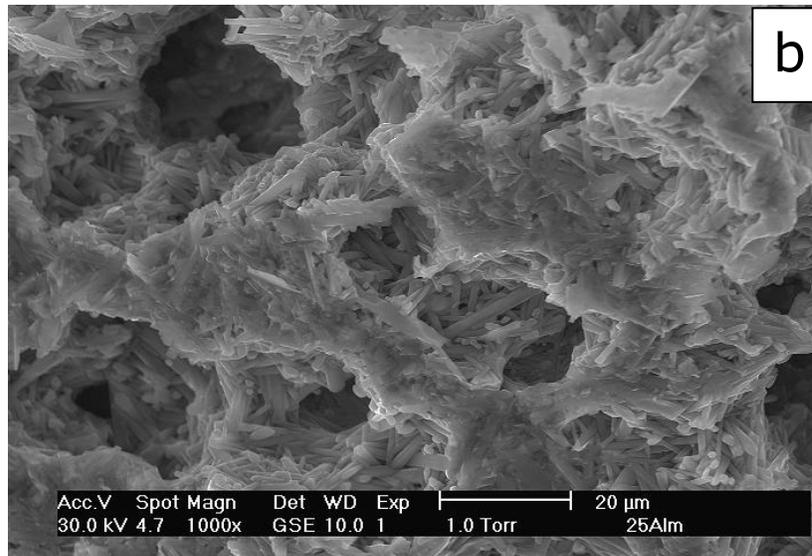


Figura 3.18_ Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 25% de PTK, 25% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora. a) 100X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío).

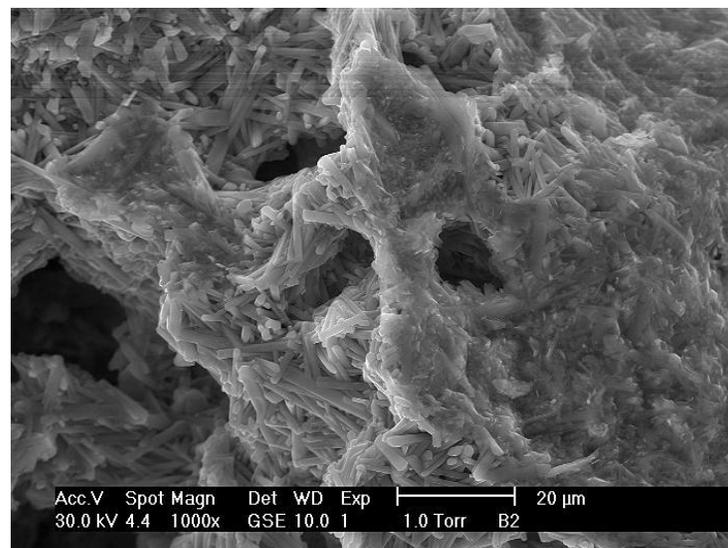


Figura 3.19_ Fotomicrografías MEB de los cerámicos obtenidos con una composición de 20% de PTK, 30% vidrio pyrex® y 50% de almidón de papa. T=1100° C, Tiempo = 1 hora. a) 100X, b) 100x, ambas en modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental (bajo vacío).

Los resultados obtenidos indicaron, que existe interacción química entre el polititanato de potasio y el vidrio durante el proceso de sinterización. La naturaleza de este efecto se discutirá en el capítulo de discusión.

3.3.3. Propiedades Mecánicas.

En esta sección se presentan los resultados de las mediciones de las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión de los cerámicos obtenidos en base a las mezclas de PTP almidón de papa y vidrio pyrex. Como antecedente se puede mencionar que los materiales de partida, almidón de papa y vidrio pyrex, no se analizaron de manera individual, debido a que son materiales que sin mezclar y sin tratar térmicamente no poseen propiedades mecánicas suficientes para el ensayo. En el caso de los PTP, algunos autores (Sánchez et al, 2008), han evaluado las propiedades mecánicas, dichos valores se compararan con los resultados obtenidos en esta investigación.

Las mezclas de los materiales fueron seleccionadas en diferentes proporciones de cada materia prima. La temperatura de sinterización fue seleccionada a 1100° C, de acuerdo con las recomendaciones encontradas en la literatura de algunos trabajos previos. El tiempo de sinterización fue seleccionado en los siguientes intervalos de tiempo: 5, 15, 30, 45 y hasta 60 minutos. Dichos tiempos se consideraron como un factor variable para definir las condiciones óptimas de sinterizado.

Las Figuras 3.21 y 3.23 muestran la influencia del tiempo de sinterización sobre la resistencia mecánica a la compresión para diferentes composiciones de cerámica. Los datos se obtuvieron a partir de mezclas que contenían 10 % en peso de vidrio y 40 % en peso de PTP, y se caracterizaron por presentar las mejores propiedades mecánicas, en un tiempo óptimo de sinterización de 30 minutos.

En la figura 3.22, se presenta el comportamiento de la resistencia mecánica a la compresión contra el contenido de vidrio pyrex. Los resultados indicaron que las muestras con contenido de 10%(peso), presentaron los valores máximos en MPa (114), en la mayoría de las muestras evaluadas, en comparación con los otros contenidos de vidrio de los demás sistemas evaluados. Los resultados obtenidos por MEB para los sistemas con 10% en peso de vidrio, mostraron que estos materiales presentan mayor homogenización en tamaño y morfología, tal vez, debido a esto, los resultados fueron los mejores en propiedades mecánicas, para estos sistemas, así como también como una consecuencia de la recristalización parcial de las agujas de $K_2Ti_6O_{13}$.

Las recomendaciones presentadas en la literatura, para resistencias mecánicas por compresión en materiales cerámicos porosos varían de acuerdo a la aplicación de cada material. Para el caso de los filtros y adsorbentes una resistencia aceptable debe poseer alrededor de 100Mpa. (Pall et al., 1971).

Es importante mencionar que solamente la composición con 10%(peso de vidrio) demostró una influencia significativa del tiempo de sinterizado sobre la resistencia mecánica. Las otras composiciones se caracterizan por un ligero incremento en la resistencia a la compresión con un incremento en el tiempo

de tratamiento térmico. Por otro lado un incremento de t menor a 30 minutos, reduce la resistencia mecánica hasta el mismo nivel obtenido para las otras composiciones.

La cantidad de vidrio igual a 10 % (peso), fue la óptima para todos los tiempos de sinterización (Figura 3.22), lo que permitió la selección de esta composición de materias primas para todos los experimentos siguientes.

Los resultados de resistencia mecánica a la compresión más altos de los sistemas evaluados en este apartado resultaron ser más bajos en comparación con las muestras evaluadas en el trabajo de Gorokhovskiy et al., 2004, ya que los valores de las muestras con PTP sin ligante prensadas con 11 toneladas de carga presentaron valores desde 601 hasta 643 MPa. La diferencia en los valores de las propiedades mecánicas radica probablemente en el efecto de los poros inducidos por el material orgánico (almidón de papa) sobre la microestructura, así como a la presencia del contenido de oxígeno en los espacios vacíos provocados por este mismo material, así como a la carga de 11 toneladas aplicada en muestras prensadas. La aplicación de los cerámicos mencionados encontró su aplicación en la manufactura de capacitores.

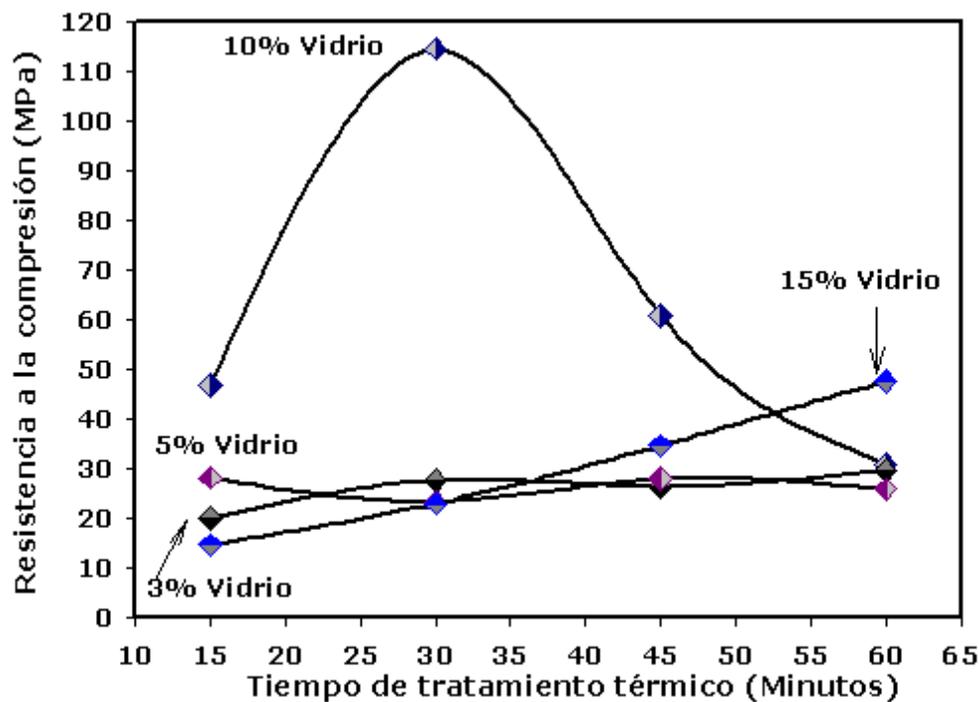


Figura 3.21. Resultados de resistencia mecánica a la compresión del sistema PTP-50% almidón de papa vs diferente contenido de vidrio pyrex, muestras tratadas a la temperatura de 1100° C a intervalos de 5, 15, 30, 45 y 60 minutos.

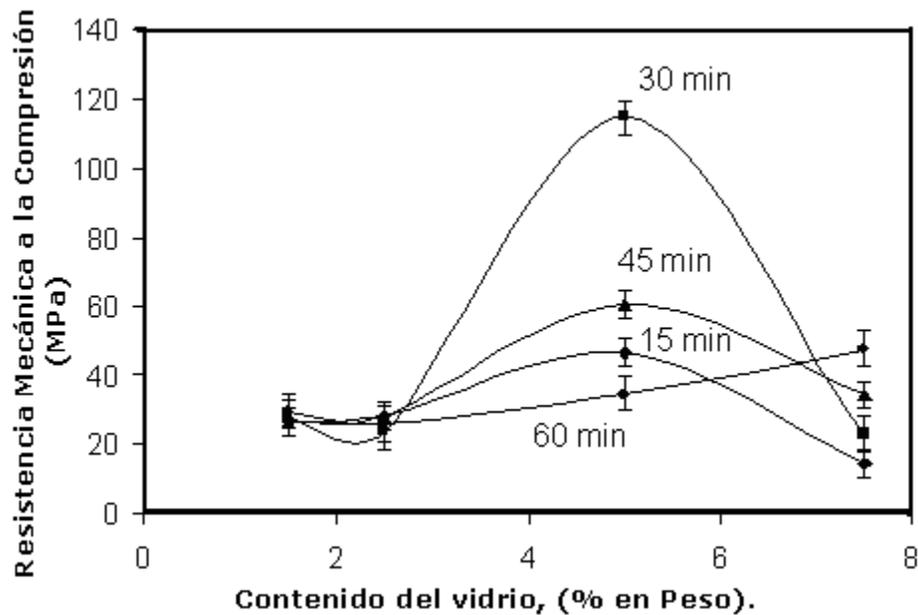


Figura 3.22. Resultados de resistencia mecánica a la compresión del sistema PTK-50% almidón de papa vs diferente contenido de vidrio pyrex, muestras tratadas a 1100° C.

Por otra parte, la contracción que sufren las muestras cerámicas durante el proceso de sinterización, es una propiedad inherente muy importante para la generación de los cuerpos porosos, porque esta permite elucidar el mecanismo físico, de cómo, en la etapa de sinterización final, la evolución de los poros formados por la descomposición de las partículas de almidón, induce al cierre de dichas cavidades. La contracción de las muestras cilíndricas usualmente se caracteriza como: $(D-D_0)/D_0$, donde D_0 y D son los diámetros del cilindro antes y después de sinterización. La dependencia de la contracción contra el tiempo de sinterización para diferentes composiciones de las mezclas de materias primas se muestra en la Figura 3.23.

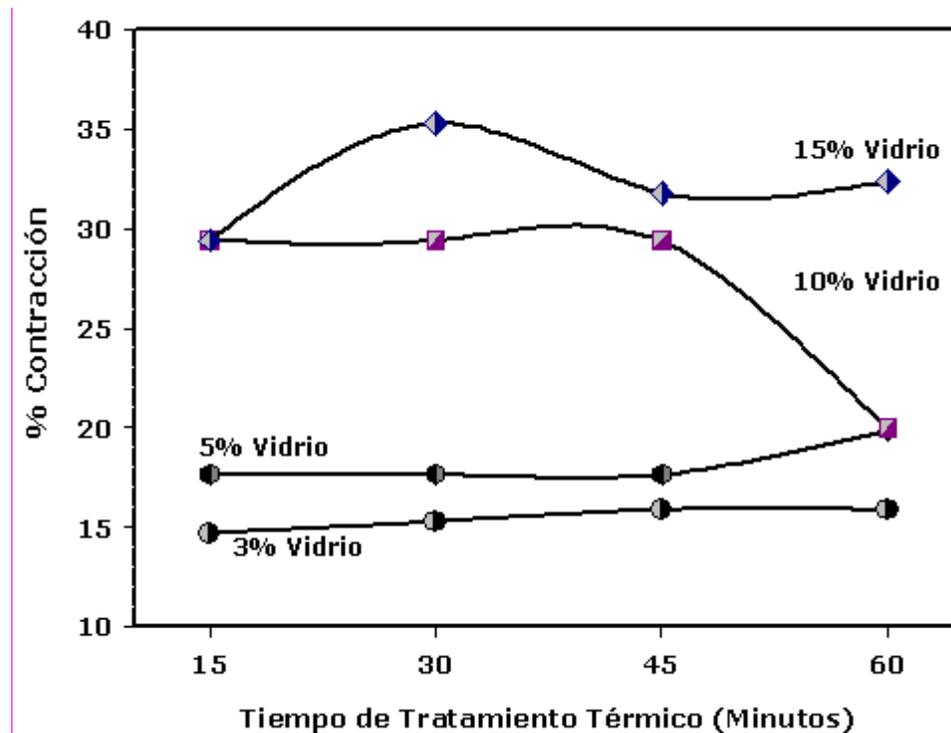


Figura 3.23. Resistencia Mecánica a la compresión del sistema PTK-50% almidón de papa vs. contenido de vidrio pyrex, en muestras tratadas a 1100° C.

La contracción de las muestras con mezclas de vidrio (10%)-PTK (40%) y almidón (50%), se consideró como alta (30-35%) y teóricamente podría favorecer la formación de la porosidad cerrada.

Para estimar el papel de la contracción en los materiales cerámicos, posterior al proceso de sinterización, se realizaron mediciones del volumen ocupado en los cilindros extruídos y secados, constituidos de almidón, vidrio y PTP. El porcentaje en volumen de las fases presentes en los cerámicos obtenidos en verde antes del proceso de sinterización, se obtuvo mediante la técnica de análisis de imágenes a partir de fotomicrografías MEB en el modo de electrones retrodispersados. Las imágenes se adquirieron a 250X, considerando áreas tomadas al azar en diferentes secciones representativas en las muestras.

La determinación se realizó por la técnica de medición de fases, considerando la porosidad como una de ellas (ASTM). A continuación se presenta el resultado promedio obtenido, así como una imagen representativa de una muestra de adsorbente sinterizado. El análisis se realizó en 20 campos diferentes.

Los datos presentados en la tabla 3.3 indicaron que, en las muestras cerámicas obtenidas en verde, el almidón ocupa un volumen aproximado de 65%, entonces, la descomposición y disminución de este espacio del 30% podría formar una estructura cerámica bastante porosa (la porosidad estimada

fue de alrededor de 40 a 50%), lo que promovió la continuación del trabajo con esta composición de materias primas.

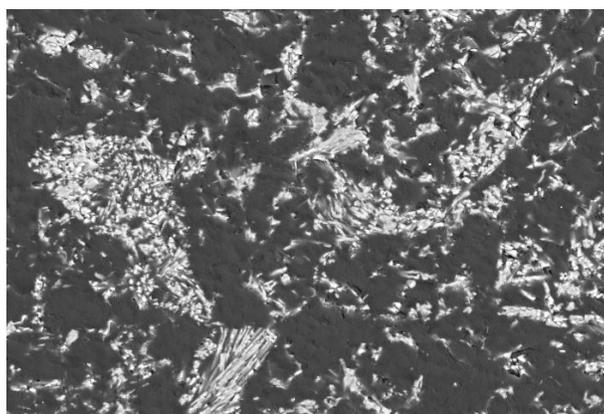


Figura3.24. Fotomicrografía MEB a 250 X en el modo de electrones retro-dispersados, utilizada en la medición del cálculo de la porosidad

Fase	Área promedio,(%)	Desviación estándar,(%)
Almidón	64.7	4.3
PTK-vidrio	36.3	4.3

Tabla 3.3. Resultados estadísticos de la medición por análisis de imágenes de la porosidad de los adsorbentes en verde.

3.4 Caracterización estructural de los adsorbentes cerámicos sinterizados.

3.4.1 Morfología, composición química y de fases.

Los cerámicos sinterizados correspondientes al sistema de 6.25% vidrio-43.75% PTK-50% almidón, se conformaron en formas cilíndricas, los cuales se aplicaron como adsorbentes granulares de dos maneras diferentes: 1°) para los experimentos de una modelación similar a su aplicación industrial y 2°) como fragmentos obtenidos por la trituración de dichos cilindros, los cuales se utilizaron para los análisis por DRX y de la distribución del tamaño de poros.

Las figuras 3.25 y 3.26 muestran imágenes de ambas formas de los cerámicos obtenidos.



Figura 3.25. Fotografía digital de los cilindros de 43.5% PTK, 6.25% de vidrio pyrex y 50% de almidón de papa, las muestras fueron sinterizados a 1100° C.

Mediante MEB se observaron las muestras sinterizadas en forma de gránulos. Esto permitió observar algunos detalles superficiales de las partículas, así como también la morfología de los aglomerados. En la figura 3.27, se presenta una imagen de los adsorbentes de partida constituidos principalmente por tetratitanato de potasio con morfología de agujas aglomeradas, se pueden apreciar aglomerados desde 50 hasta 100 μm .

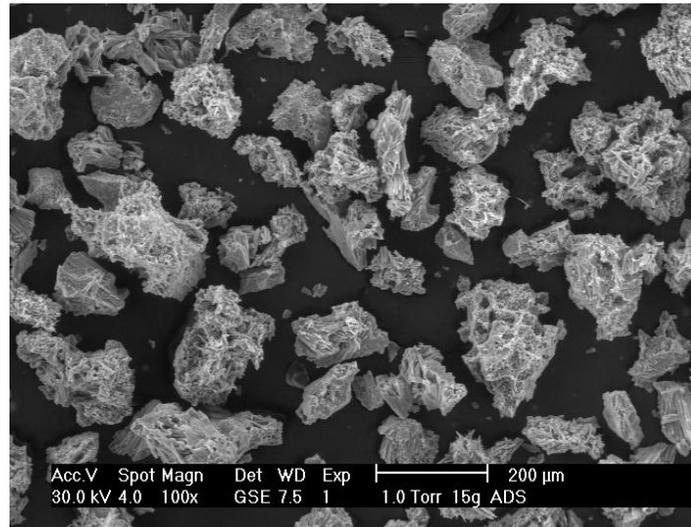


Figura 3.26. Fotomicrografía MEB a 100 X de una muestra de adsorbente antes del proceso de adsorción. Modo electrones secundarios en modo ambiental.

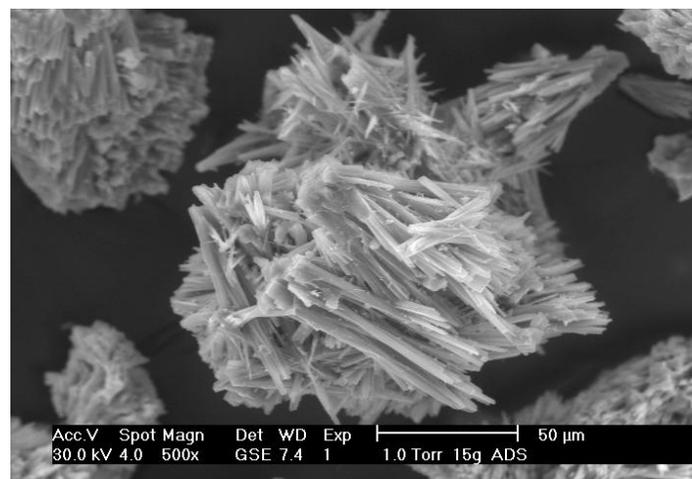


Figura 3.27. Fotomicrografía MEB a 500X de una muestra de adsorbente granular sinterizado a 1100° C. Modo electrones secundarios en alto vacío.

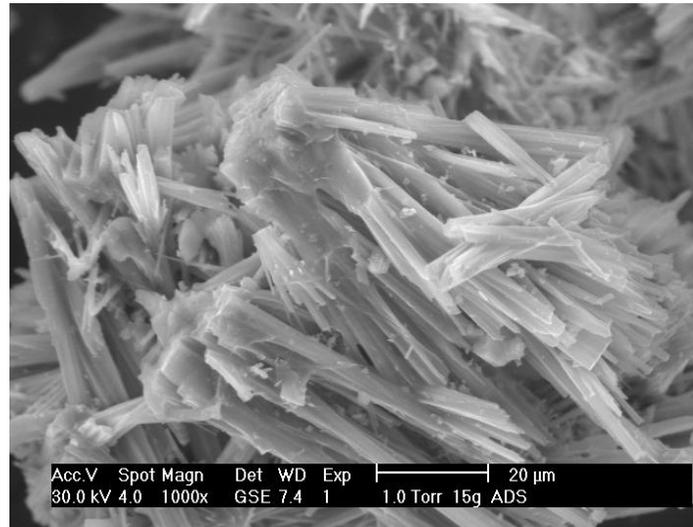


Figura 3.28. Fotomicrografía MEB a 1000x de una muestra adsorbente granular sinterizado. Modo electrones secundarios en alto vacío.

En la figura 3.28, se presenta una fotomicrografía MEB a 1000X de un aglomerado de fibras sinterizadas, se puede observar que las fibras presentaron dimensiones mayores a 3 μm de espesor y mas de 50 μm de longitud. Los aglomerados de los adsorbentes sinterizados corresponden a los puentes del material cerámico formados por el almidón en el proceso de sinterización. La superficie de las fibras se observó libre de partículas finas tales como materiales contaminantes o fases secundarias segregadas de TiO_2 .

La composición química de los cerámicos sinterizados obtenida por el método de MB-EDS se presenta en la tabla 3.4. Esto permitió proponer que el producto obtenido después de la sinterización presenta una estructura de tetratitanato de potasio, modificada por un dopado de SiO_2 .

Compuesto	% Molar
TiO_2	72-74
K_2O	17-19
SiO_2	7-9

Tabla 3.4 Composición química de los adsorbentes granulares obtenida por MEB-EDS. El análisis es un promedio en 25 áreas diferentes de las superficies de las fibras.

En la figura 3.29 se presenta el patrón de difracción de rayos X para una muestra del adsorbente sinterizado a una temperatura de 1100° C durante un tiempo de permanencia de 30 minutos.

Es importante mencionar que la estructura del producto sinterizado corresponde a la del hexatitanato de potasio, aunque la relación molar de $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ en el producto, es igual a 4.06 y este valor numérico, se relaciona con el compuesto tetratitanato de potasio. Esto puede explicarse si el átomo de Si, en la estructura del producto sinterizado, ocupa el mismo puesto que el átomo de Ti, esto permite explicar el efecto obtenido y constatar que el producto es el titanato de potasio dopado con sílice y además posee una estructura similar a la del hexatitanato de potasio.

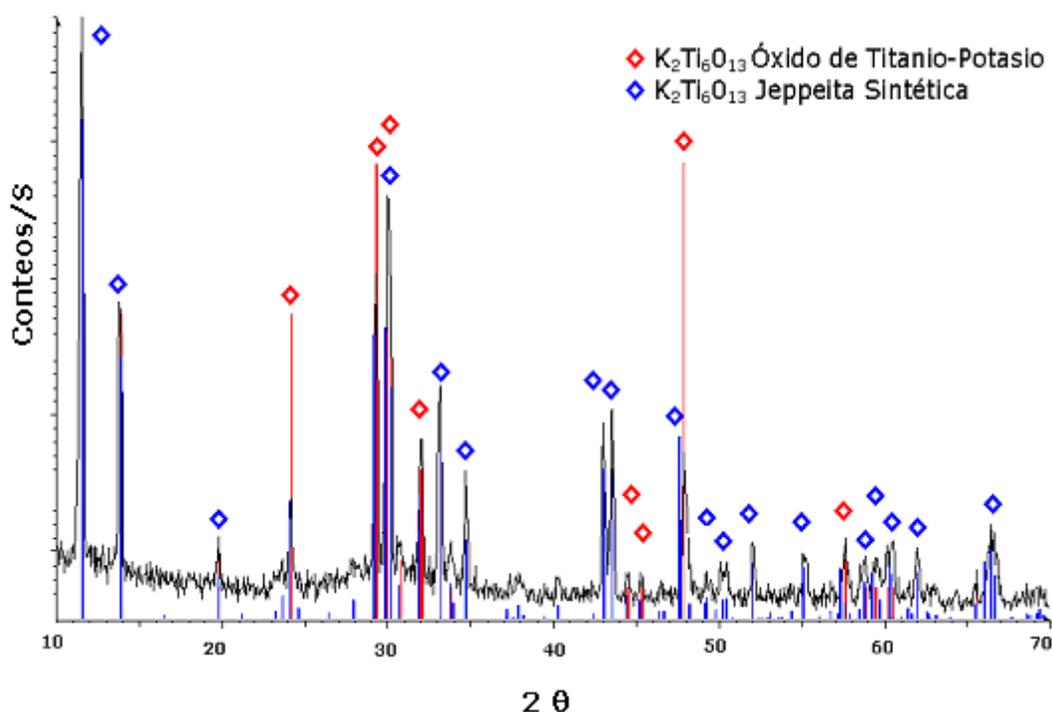


Figura 3.29. Patrón de difracción de rayos X de una muestra de cerámico sinterizado a 1100° C. Los adsorbentes analizados mostraron una naturaleza semicristalina, para una relación de $N=5.1$.

Como se puede observar las muestras evolucionaron cristalizando completamente, sin la presencia de fases secundarias. Las muestras de adsorbentes sinterizados fueron indexadas de acuerdo a la literatura, como una estructura ortorrómbica, con un grupo espacial $P2_1mmV$ (Cid-Dresdner y Buerger, 1962), con la adición de SiO_2 , se puede observar que ocurre una coalescencia que caracteriza una estructura ortorrómbica, esto debido a que ocurre una transición para una fase de más alta simetría.

Dimensiones de la celda unitaria	$K_2Ti_6O_{13}$	$K_2Ti_4O_9$
a	15.60 Å	12.74 Å
b	3.80	3.80
c	9.13	8.94
β	99.6°	104
Grupo Espacial	C2/m, C2, Cm	C2m
Simetría	Monoclínico	Monoclínico

Tabla 3.5. Parámetros cristalinos teóricos para las estructuras del $K_2Ti_6O_{13}$ y $K_2Ti_4O_9$

3.4.2 Medición de porosidad por Intrusión de Mercurio.

Por la técnica de porosimetría de intrusión de Mercurio, se realizaron mediciones a los de adsorbentes tratados térmicamente, antes de los procesos de adsorción. Los resultados indicaron que la distribución del tamaño de poros obtenidos (figura 3.30a), por la adsorción de vapores de mercurio, además de micro y mesoporos, el adsorbente contiene macroporos de transporte con un diámetro promedio de aproximadamente 35 μm , los cuales corresponden al tamaño de partícula del almidón de papa utilizado como una de las materias primas (como formador de poros).

En las figuras 3.30a y 3.30b se muestran los análisis correspondientes a dos muestras de adsorbentes cerámicos constituidos por, 50% (PTP-vidrio) y 50% de almidón. En la figura 3.30a es posible identificar una región, que corresponde al tamaño de poro por debajo de 10 micras, para una muestra de adsorbente extruída. Así como una región donde se observa un diámetro promedio de meso-poros de alrededor de 2.3 nm.

En la figura 3.30b se aprecia una curva de intrusión de mercurio del volumen acumulado, para una muestra de adsorbente sinterizado y prensado, el volumen de poro acumulado aumenta hasta una región macroporosa de entre 15 y hasta 50 micras, ocupada por Hg, como resultado de los espaciamientos entre los canales contenidos en el adsorbente y a su naturaleza laminar. También se observa una región microporosa alrededor de 3 a 5 μm . Los poros de mayor tamaño detectados por esta técnica, son el resultado de la rugosidad de las superficies de las fibras de titanatos, así como a los poros de transporte generados en el proceso de conformado por el procesamiento de extrusión.

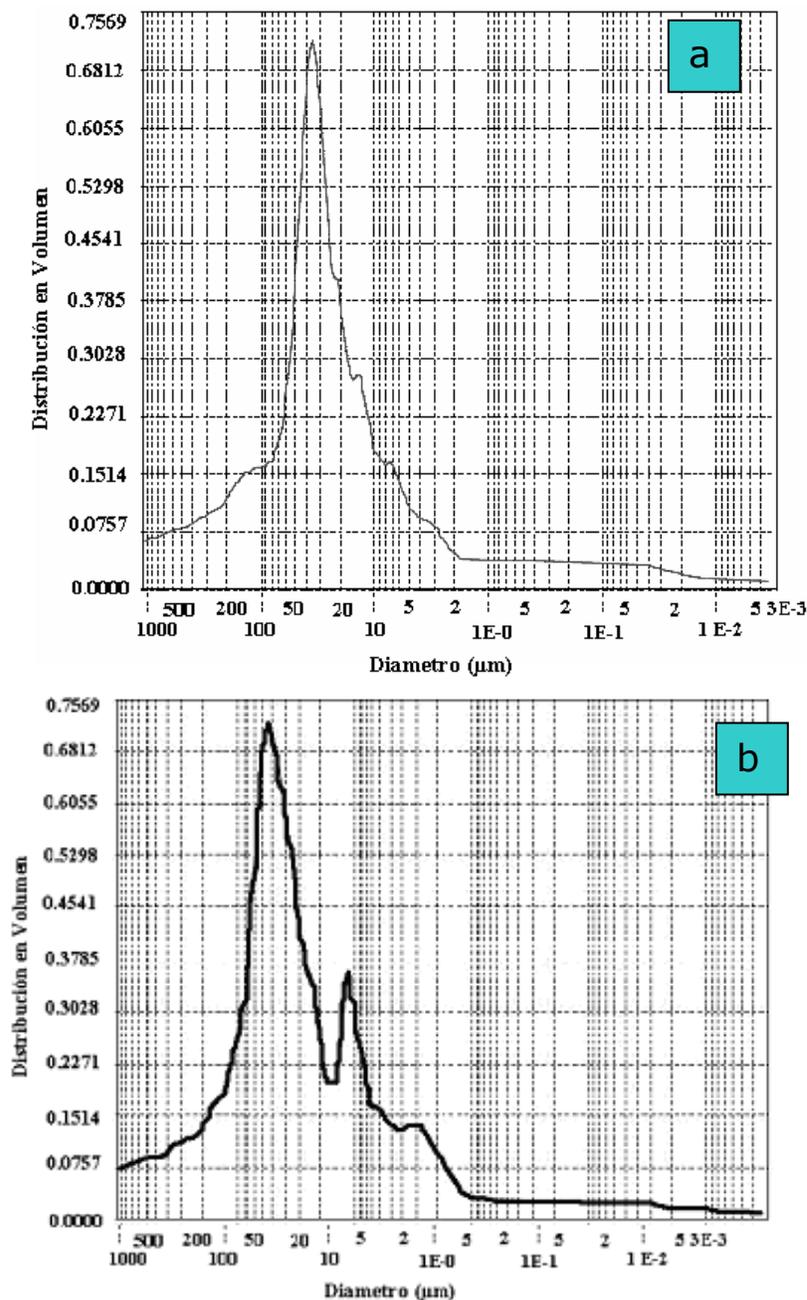


Figura 3.30: a) Resultados de la medición por la técnica de Intrusión de mercurio de una muestra extruida, de 50% (PTP-vidrio) y 50% Almidón con un tratamiento térmico a la temperatura de 1100° C durante 30 minutos. b): Resultados de la medición por la técnica de Intrusión de mercurio de una muestra prensada de 50% PTP-vidrio y 50% Almidón con un tratamiento térmico a 1100° C durante 30 minutos.

3.4.3. Medidas de área superficial específica (BET).

La superficie específica o área superficial de un material, se define como el área de la superficie externa, más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

La mayoría de los adsorbentes comerciales poseen elevadas áreas superficiales específicas (por ejemplo, en algunos carbones activados hasta de $3000 \text{ m}^2/\text{g}$), muy importantes para ciertas aplicaciones industriales, en los que la interacción sólido-líquido depende directamente de esta propiedad.

En el desarrollo de los adsorbentes granulares basados en el PTP, se obtuvo un valor promedio de $13.9 \text{ m}^2/\text{g}$ para los materiales sintetizados, el cual se determinó a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno (Figura 3.31). Estos valores son similares a los reportados por Wallenberg et al., 1990, en titanatos de potasio con aplicaciones de catálisis. Los valores de la superficie específica se ven alterados por diferentes razones, principalmente por el contenido de titanio (Wallenberg et al., 1990). Los PTP sintetizados presentan valores bajos de área superficial, en comparación con los adsorbentes comerciales, debido a sus características morfológicas, es decir a que están constituidos de una estructura particulada no porosa y el área superficial corresponde a la superficie expuesta de dichas partículas.

Por otra parte en los adsorbentes cerámicos PTP-almidón-vidrio sinterizados a 1100° C , el valor promedio obtenido de área superficial específica fue de $0.65 \text{ m}^2/\text{g}$ de adsorbente (Figura 3.32a).

La disminución del área superficial específica en los adsorbentes sinterizados a 1100° C , con respecto a los adsorbentes sintetizados a 500° C , se puede atribuir a dos factores: primero, a la recristalización de los PTP por efectos del tratamiento térmico y por ende, su cambio de morfología, de materiales irregulares aglomerados antes de ser mezclados (Figura 3.1b), transformados a una morfología de haces aciculares intrincados, obtenidos después del tratamiento térmico aplicado (Figura 3.35b). La difusión de los tetraedros de SiO_4 en los espaciamentos inter-laminares estructurales de los PTP es probablemente el segundo factor. No se encontraron en la literatura datos reportados de los efectos antes mencionados.

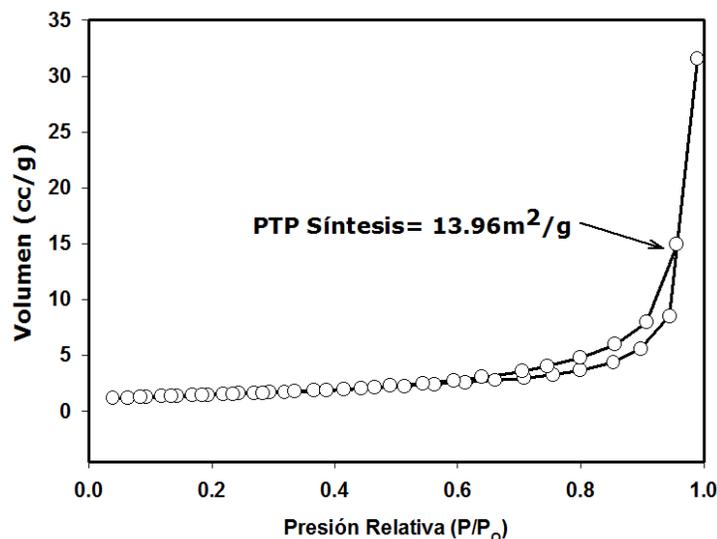


Figura 3.31 Isotherma de adsorción de nitrógeno obtenida para la determinación del área específica de los PTP sintetizados a 500° C, calculada por el método BET.

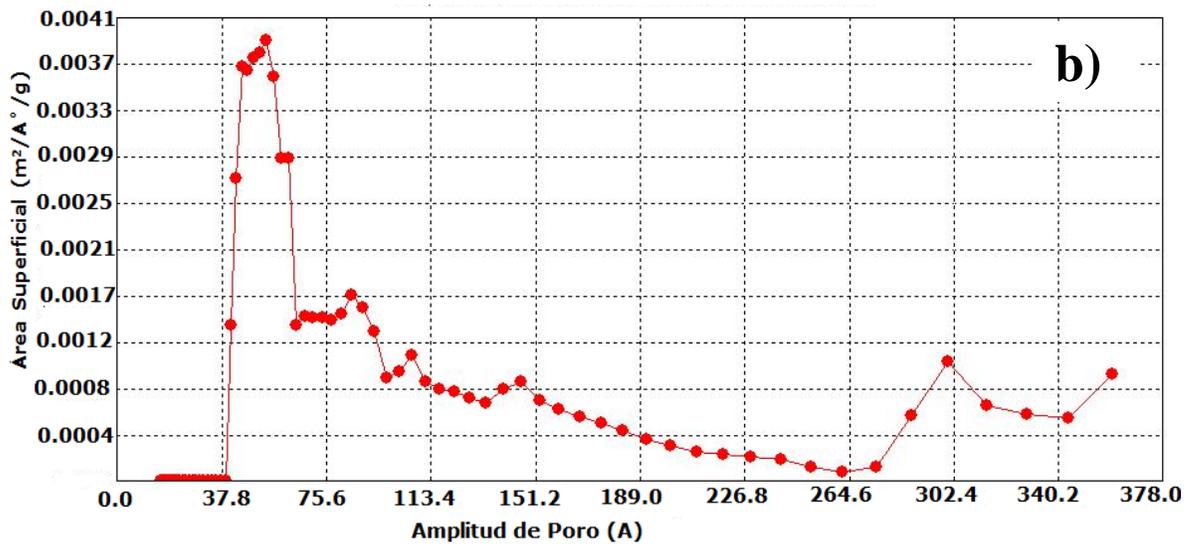
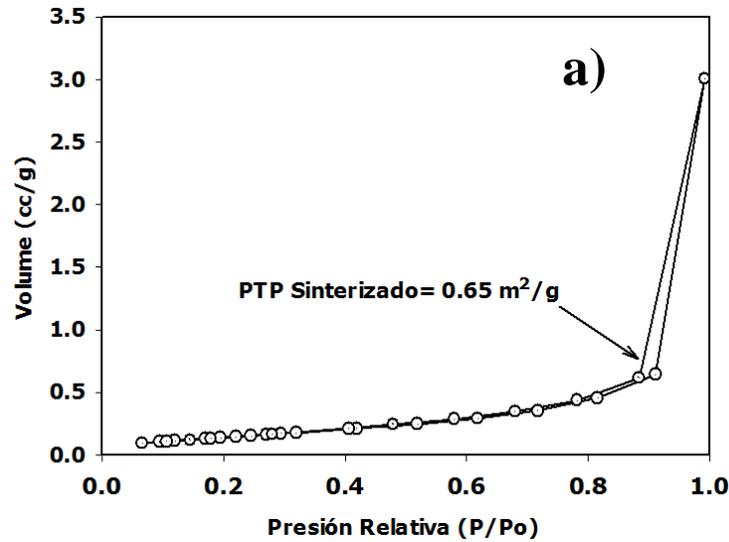


Figura 3.32 a) gráfica de los resultados de la medición de área específica de los adsorbentes basados en PTP-almidón-vidrio pyrex sinterizados a 1100° C obtenida por la técnica BET. b) Amplitud de poros vs área superficial medida por el método de distribución diferencial del área superficial Monte-Carlo DFT

3.4.4. Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 3.33, se muestra el espectro del análisis por la técnica de espectrometría infrarroja de transformada de Fourier, obtenido a partir de los adsorbentes basados en PTP, provenientes del proceso de fusión de sales. En ésta figura, se puede observar, la cantidad de picos de absorción, lo que demuestra la naturaleza compleja de los PTP.

El análisis en muestras de adsorbentes basados en PTP, mostraron la amplitud del pico de IR de tetratitanato de potasio sintetizado y secado al aire en el rango desde 500 y hasta 2500 cm^{-1} , también mostró, el total de las contribuciones de los grupos hidroxilo y las moléculas de agua intersticiales. El pico generado a 1630 cm^{-1} se atribuyó al modo de enlace de moléculas de agua. Se mostraron también efectos de adsorción en algunos picos menores a 1000 WL cm^{-1} , esto se atribuyó, al enlace metal-oxígeno (Nakamoto, 1978).

En la figura 3.34, se presenta un análisis de una muestra del material precursor de los adsorbentes cerámicos constituidos por PTP, almidón y vidrio (material sinterizado).

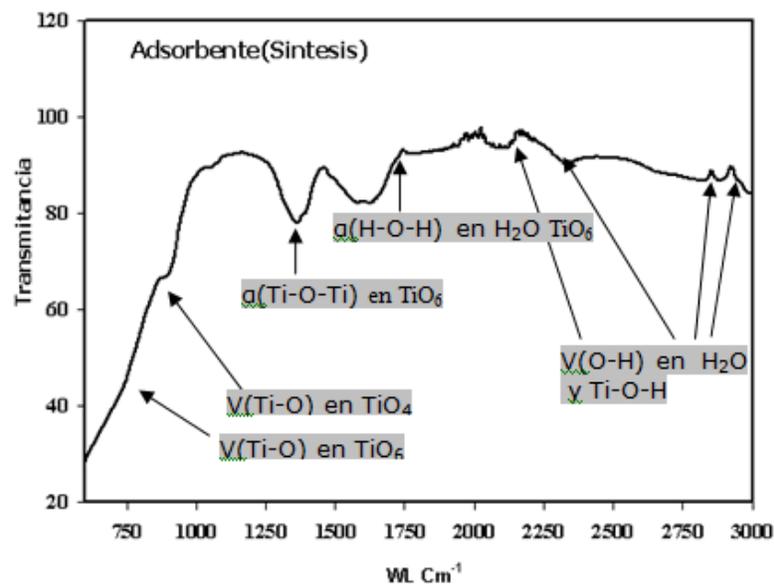


Figura 3.33. Curva de análisis de espectrometría infrarroja: de PTP sintetizado sin mezclar.

Los datos obtenidos muestran que la sinterización de PTP en presencia del vidrio Pyrex, promueve una disminución del contenido de agua, así como de los enlaces de Ti-O-H. Además, aumenta la intensidad del pico a 900 nm que corresponde a la vibración por intercambio de valencia en enlaces Ti(Si)-O e indica que los átomos de Si en la estructura del producto sinterizado forman los tetraedros de elemento-oxígenos, pero no los octaedros (como la mayoría de los átomos de Ti). A la vez que, aparece una variedad de las características

de los enlaces de Ti-O, en los octaedros de TiO_6 , en lugar de un pico de adsorción a 500 nm donde aparecen dos picos a 500 y 650 nm.

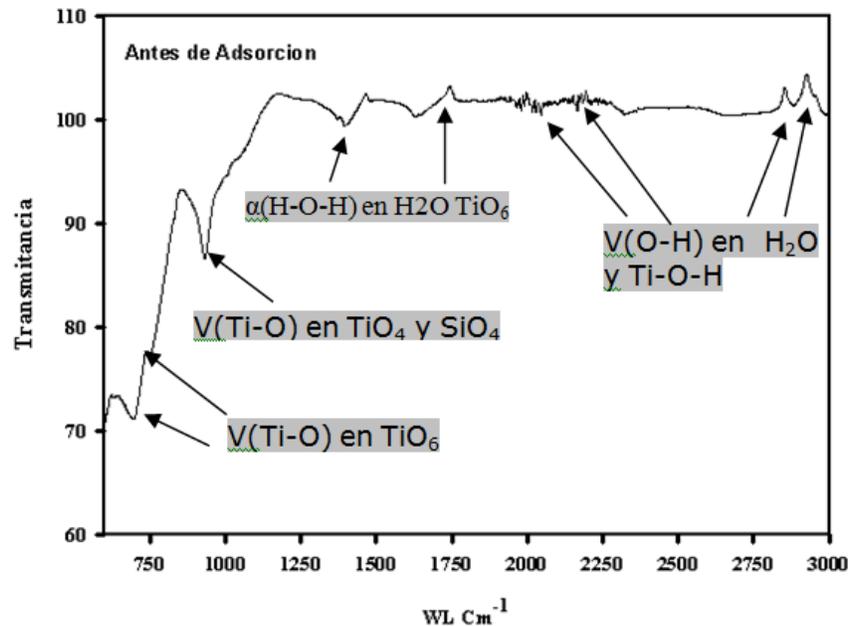
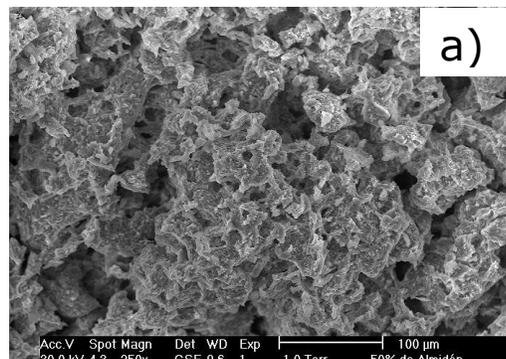


Figura 3.34. Curva de análisis de espectrometría infrarroja de adsorbente a base de PTP(mezclado con almidón y vidrio) sinterizado.

3.4.3 Características estructurales de los adsorbentes 50% PTP-vidrio y 50% almidón de papa.

Las fotomicrografías de MEB de los titanatos 50% PTP-vidrio y 50% almidón de papa investigados mostraron estructuras similares de cristales regulares de forma laminar. El radio molar K_2O/TiO_2 presentado en los adsorbentes granulares fue de aproximadamente $N=5.1$ de acuerdo a los análisis obtenidos por MEB-EDS. Las dimensiones de las fibras, se observaron alrededor de $10\mu m$ de longitud y diámetros desde $1.5\mu m$, lo que indica que los haces de fibras son estables.

La distribución del tamaño de partícula no dependió de N (relación inicial K_2O/TiO_2 comparada con la relación final obtenida) o del contenido de TiO_2 libre (Sánchez et al., 2008), dependió del contenido de vidrio aplicado y de la permanencia a la temperatura fijada(recristalización).



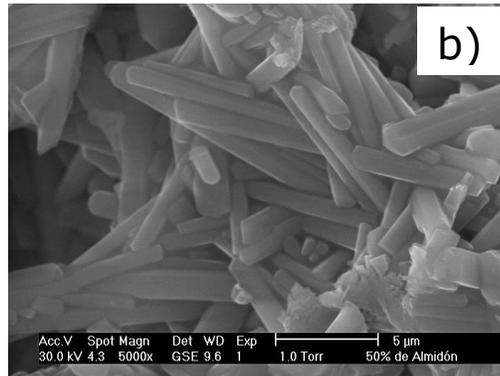
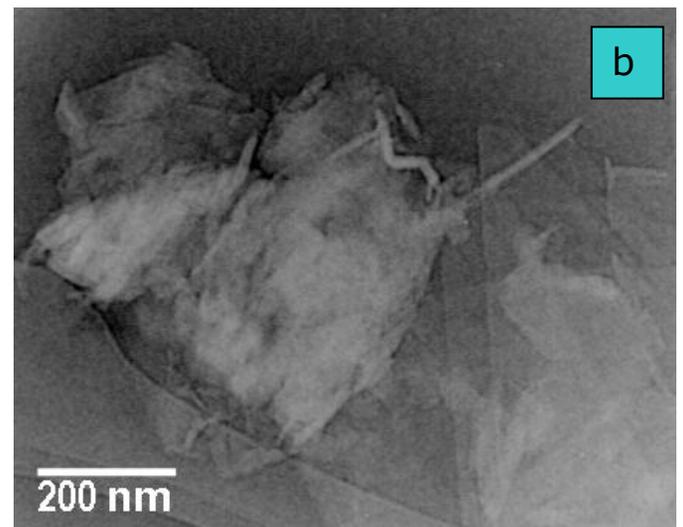
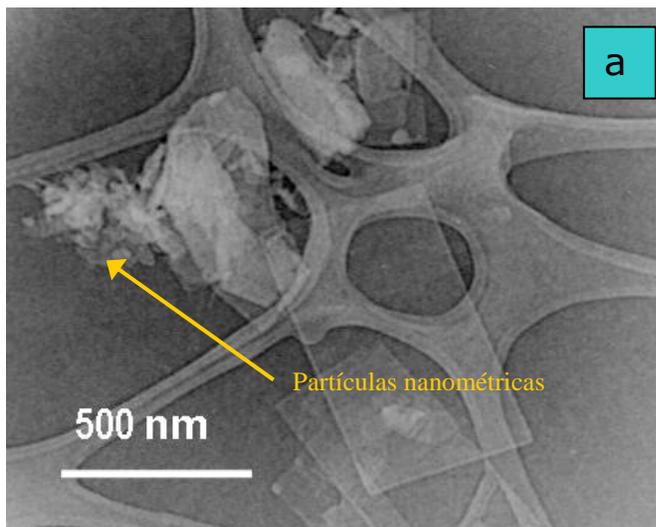


Figura 3.35. Fotomicrografías MEB de los cerámicos:50% PTP-vidrio y 50% almidón de papa. T=1100° C, Tiempo=1hora . A) 250X, b) 5000x. Modo de electrones secundarios, detector GSE-ambiental en bajo vacío. La relación molar de $(\text{TiO}_2+\text{SiO}_2)/\text{K}_2\text{O}$ correspondiente a $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ fue de 5.1.

3.4.6 Microscopia Electrónica de Transmisión en los PTP.

Por la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión se analizaron los polvos de los PTP sintetizados a la temperatura de 500° C. En las figuras 3.36a y 3.36b, se presentan fotomicrografías de los PTP sintetizados, donde se puede observar la morfología irregular de los aglomerados de los PTP, el tamaño de los aglomerados se presentó en una escala menor a los 500 nm. También se observaron partículas pequeñas aglomeradas con dimensiones menores a los 50 nm.



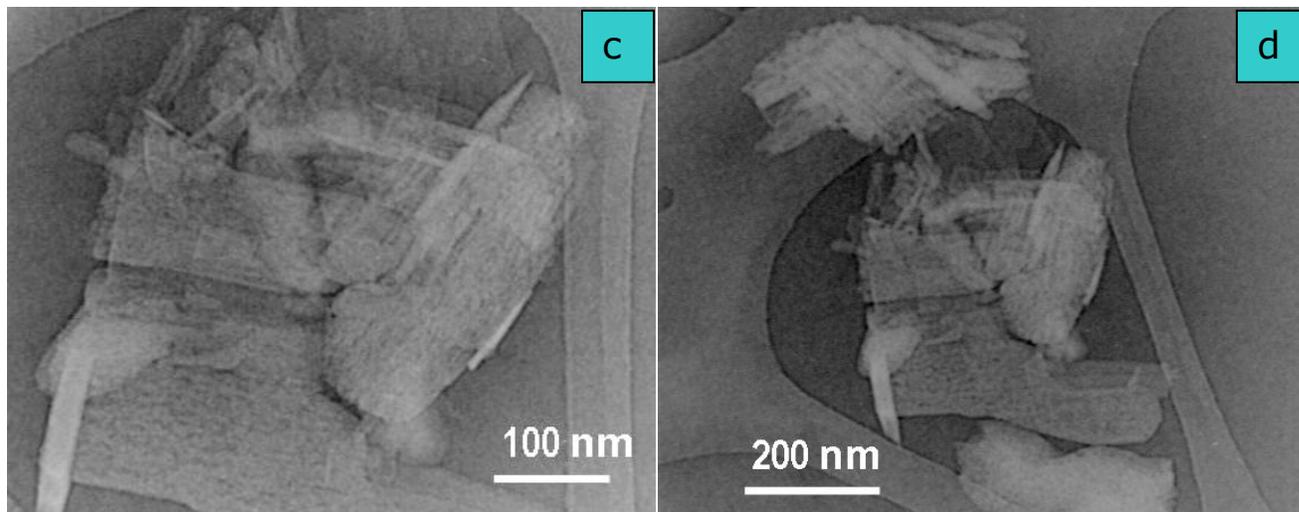


Figura 3.36. Fotomicrografías TEM de los PTP a y b sintetizados a 500° C y c y d de los PTP sinterizados a 1100° C.

También, se puede apreciar que la estructura de las placas de polititanatos de potasio se constituye por la combinación compacta de las fibras.

Elemento	% Peso	% Atómico
O	36.5	61.9
K	17.2	12.0
Ti	46.2	26.2
Total	100.0	100.0

Tabla 3.6 Composición química de los adsorbentes granulares obtenida por MEB-EDS. El análisis es un promedio en 25 áreas diferentes de las superficies de las fibras.

3.4.7 Mecanismo de transformaciones de fase.

El proceso de cristalización consiste en dos acontecimientos importantes, *la nucleación y el crecimiento cristalino*. Es en la etapa de nucleación donde los átomos obtienen un arreglo de una manera definida y periódica, que determina la estructura cristalina.

Dependiendo de las condiciones, tanto la nucleación como el crecimiento pueden ser predominantes sobre otras condiciones, y como resultado, se obtienen cristales con diferentes formas y tamaños (control de la forma y tamaño de cristal, que constituye uno de los principales retos en la producción industrial).

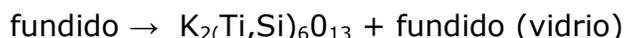
Muchos compuestos tienen la habilidad de cristalizar con diferentes estructuras cristalinas, es un fenómeno llamado polimorfismo. Cada polimorfo, es de hecho, un estado sólido, termodinámicamente diferente y los polimorfos cristalinos del mismo compuesto, exhiben propiedades físicas diferentes, tales

como la velocidad de disolución, forma (ángulos entre las caras y la velocidad de crecimiento de las caras), punto de fusión, etc. Por estas razones, el polimorfismo es de mayor importancia en la manufactura industrial de los productos cristalinos.

Las propiedades físicas de todos los materiales son fuertemente dependientes de su composición química, así como de su microestructura. La forma más eficiente de obtener la microestructura deseable, es la vía de control preciso de la composición química a través de transformaciones de fase en sólidos. Esto constituye la base para la síntesis química y el tratamiento térmico, o de sinterizado en el procesamiento de casi todos los materiales en estado sólido. La estructura resultante de una transformación en estado sólido, depende íntimamente de la relación cristalográfica entre las redes de Bravais iniciales y las fases en los productos, en el módulo elástico de las fases separadas, y en la cinética (o velocidad) de la transformación.

De acuerdo a las condiciones de composición química y temperatura y al diagrama de fases en equilibrio de $K_2O-TiO_2-K_2O \cdot nTiO_2$ ($n = 2, 4, 6$), propuesto por Bao et al., 2002, así como de acuerdo con Sánchez et al., 2008. El calentamiento del polititanato de potasio a temperaturas mayores que $900^\circ C$, promueve una cristalización en forma de tetratitanato de potasio. Partiendo de una fase de $K_2Ti_4O_9$ e incrementando la temperatura hasta $1100^\circ C$, se induce a la formación de $K_2Ti_6O_{13}$ cristalino y un fundido de $K_2Ti_2O_5$, el cuál interacciona con el vidrio Pyrex fundido. El producto de esta interacción con un tiempo de permanencia de 30 minutos, se cristaliza como una fase cristalina tal como $K_2(Ti_{1-x}, Si_x)O_{13}$. A la vez que, el resto del fundido al momento de disminuir la temperatura (enfriamiento), promueve la unión de fibras de $K_2Ti_6O_{13}$ y $K_2(Ti_{1-x}, Si_x)O_{13}$.

Las reacciones llevadas a cabo en la obtención de adsorbentes cerámicos granulares, inducidas por un tratamiento térmico de sinterización, son las siguientes:



La conversión del tetratitanato de potasio a hexatitanato de potasio ha sido ya propuesta por Lee et al., 1996 en el estudio de la evolución de la microestructura de polititanatos de potasio obtenido por calcinación y enfriamiento a velocidad controlada. Cabe mencionar que la unión de dos materiales vítreos, generalmente conduce a la obtención de un material con propiedades mecánicas altas. Así, como resultado de las interacciones de los compuestos de titanio y vidrio se propone lo siguiente:

1. La formación del hexatitanato de potasio modificado por SiO_2 y

2. La formación de una fase vítrea que actúa como ligante de cristales de hexatitanato.

De los resultados obtenidos de análisis térmico se puede deducir que los PTP no mostraron fuertes efectos térmicos, a la temperatura de sinterización de 1100° C (figura 3.7). Por lo tanto se asume que los PTP están constituidos por las mismas unidades estructurales antes mencionadas; las cuales están conectadas compartiendo esquinas, formando una estructura laminar semicristalina (figura 3.37). El arreglo octaédrico abierto de los PTP incluye filas continuas de posiciones intersticiales, donde se alojan juntos los iones del potasio en el interior de los octaedros de TiO_6 y en las esquinas se comparten con los tetraedros de SiO_4 , esto promueve distancias locales similares entre las láminas de los PTP.

3.4.8 Densidad de los adsorbentes sinterizados.

El resultado en promedio de las mediciones de densidad en cuerpos sinterizados, fue de 3.21. En el capítulo de metodología experimental de este trabajo se presentan las características y cálculos de la determinación de la densidad.

La densidad aparente obtenida en el material cerámico sinterizado, obtuvo un valor muy cercano al del hexatitanato de potasio (3.27 g/cm^3) reportado en la literatura.

3.4.9 Estructura de los adsorbentes sinterizados

3.4.9.1 Mecanismos de transformación propuestos.

En la figura 3.38 se presentan los pasos esenciales en el mecanismo, usando modelos poliédricos idealizados. En la figura se observa como estructura de partida al $K_2Ti_4O_9$ ($n = 4$). Los círculos rellenos y abiertos son iones de potasio. Durante el paso de la hidrólisis, el potasio se intercambia por H_3O^+ , manteniendo la estructura intacta. Este intercambio es fácil de lograr a través de la naturaleza laminar de la estructura, permitiendo difusión bidimensional. Estas teorías se han sustentado en algunas investigaciones por estudio de los materiales con HREM (Microscopía Electrónica de transmisión de alta resolución) en muestras hidrolizadas pero no calcinadas (Wallenberg et al, 1990).

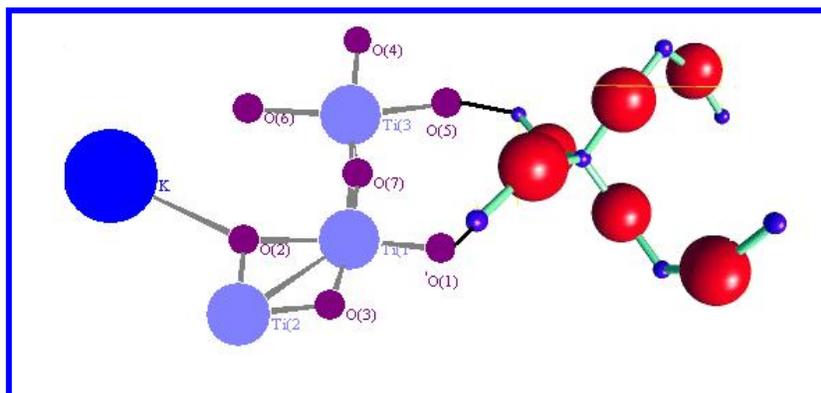


Figura 3.37. Arreglo atómico obtenido en los adsorbentes granulares, la estructura fue modelada mediante la ayuda del software Powder Cell y la base de datos ICDD 2004.

Los cristales de $K_2Ti_4O_9$, obtenidos bajo las condiciones de tratamiento térmico a $1100^\circ C$, poseen una estructura laminar (canales), las cuales están formadas por unidades construidas por cuatro octaedros de TiO_6 compartiendo orillas en un nivel. La diferencia estructural que se presenta en las diferentes fases cristalinas: $K_2Ti_4O_9$, $K_3Ti_8O_{17}$ y $K_2Ti_6O_{13}$ (fases probables que se pueden presentar en el tratamiento térmico) está únicamente relacionada a la forma en que los titanatos se ligan (Figura 3.38).

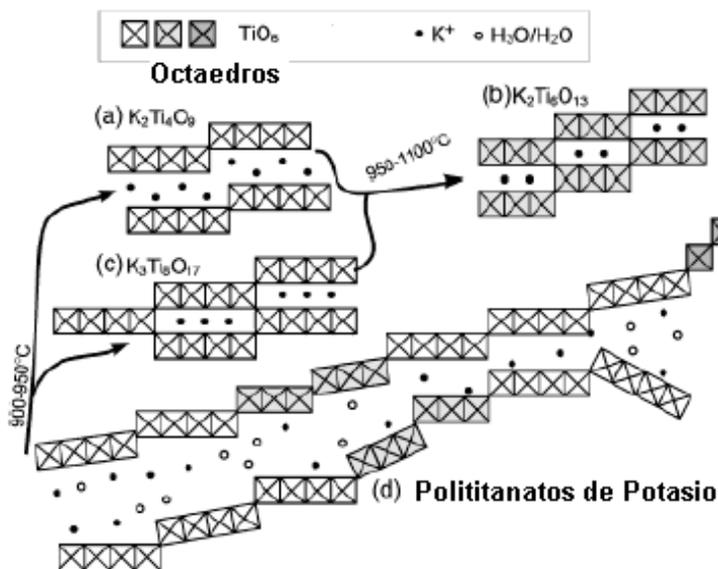


Figura 3.38. Modelos atómicos de los polititanatos de potasio y productos obtenidos por calcinación a diferentes temperaturas, proyección en la dirección del plano (101).

4.4.9.2 Medidas de adsorción.

Con la finalidad de conocer las características superficiales tanto externas como internas, en los adsorbentes, se presentó una isoterma de adsorción de nitrógeno realizada en una muestra de adsorbente granular, con la técnica BET, el método de preparación para la muestra se describió previamente en el apartado 2.1.

La isoterma de adsorción de Nitrógeno obtenida en los adsorbentes basados en PTP, se presenta en la 3.39. Este tipo de gráficas son típicas para materiales sólidos microporosos con una contribución importante en la escala meso y macroporosa (Ruthven, 1884).

Las partículas analizadas del adsorbente en polvo, se ubicaron en el rango de dimensiones desde 100 hasta 150 μm . Los resultados obtenidos (forma de isoterma) indicaron que la porosidad detectada, corresponde a los adsorbentes de tipo mesoporosos con regiones de porosidad de transporte en el rango de presiones relativas (P/P_0) desde 0 hasta 0.2, posteriormente desde 0.2 hasta 0.32 en la misma escala corresponde a las distancias íter laminares que existen en la estructura del titanato de potasio. Los resultados mostraron que existe una distribución de tamaño de poros variada, conteniendo una fracción pequeña en la escala menor a 50 \AA (figura 3.32b).

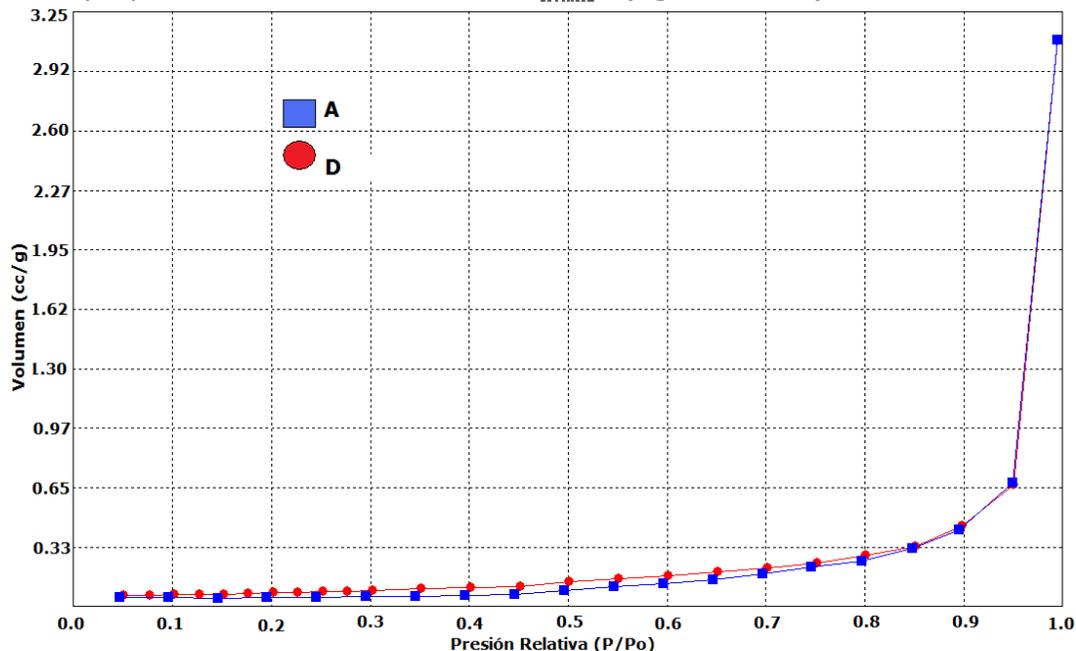


Figura 3.39. Gráfica de la isoterma de adsorción de los adsorbentes cerámicos basados en PTK.

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno mostrado en la figura 3.39 para una muestra de material cerámico sinterizado. En la figura se muestra el volumen adsorbido por gramo de muestra, el cual es causado por la

condensación capilar, entre los mesoporos inter-cristalinos en los límites de cada canal, de cada fibra de titanato de potasio dopado con sílice. Estos resultados ($0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$) resultan coherentes con las observaciones por la técnica de MEB-FIB (Figura 3.78 d). Los resultados del volumen adsorbido de N_2 , son diferentes a los resultados obtenidos para materiales zeolíticos producidos con fines de remoción de adsorción de iones metálicos de aguas contaminadas. En las isotermas de adsorción de zeolitas la subida de p/p_0 es a valores mucho más bajos.

El análisis con N_2 permitió demostrar el comportamiento típico de las isotermas de los adsorbentes cerámicos granulares correspondientes a un material sólido micro y mesoporoso tipo 1, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Sing y Williams, 2004). Los resultados obtenidos durante estos experimentos pueden relacionarse con los valores de tamaño de poro y de volumen libre de poro calculado por Breck, 1974.

En la figura 3.40 se presenta un modelo idealizado para una estructura de un tetratitanato de potasio, en dicha figura se pueden apreciar los iones de potasio insertados entre cada bloque de octaedros de TiO_6 unidos entre sí.

La importancia de la influencia de la estructura de los adsorbentes cerámicos sobre las propiedades de adsorción es uno de los factores más importantes para determinar la capacidad de adsorción de diferentes tipos de materiales (sólidos, líquidos o gases).

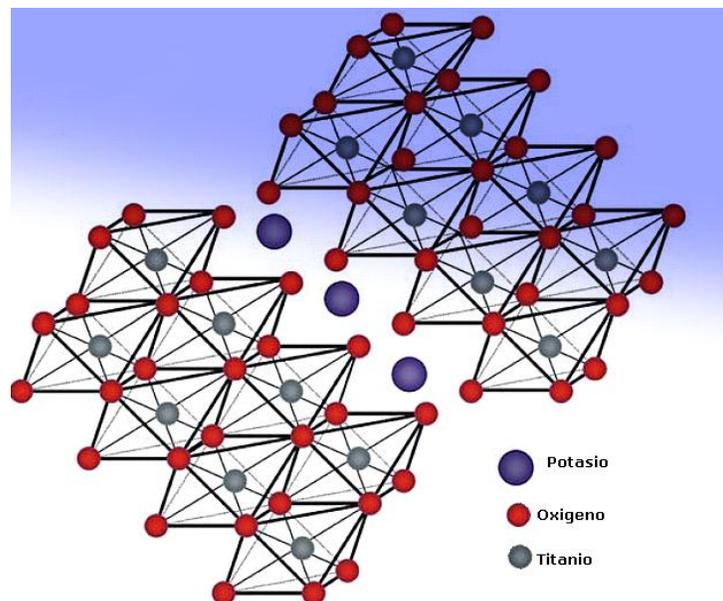


Figura 3.40 Representación de los cristales de tetratitanato de potasio ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$). Los átomos de titanio se ubican en el centro de un octaedro de oxígeno, y los octaedros de TiO_6 que se enlazan entre sí de las esquinas y de una orilla, conforman una estructura laminar.

Las laminas están conectadas compartiendo orillas con capas alternativamente invertidas para formar la estructura de $TiO_2(B)$. Esto forma un arreglo Tipo-AX2 el cual no puede encontrarse en los polimorfos de rutilo anatasa o brookita. $TiO_2(B)$ se transforma en anatasa a $550^\circ C$ bajo condiciones normales de presión Brohan et al., 1982.

El adsorbente producido, $K_2Ti_4O_9$, pertenece a una familia de tetratitanatos isoestructurales, $M_2Ti_4O_9$ donde $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag$ or Tl [Cid Dressner et al, 1962], conteniendo una estructura monoclinica, $C2/m$, $Z = 4$, con $a = 1.825$ nm, $b = 0.379$ nm, $c = 1.201$ nm, $03B2 = 106.40$. Este tipo de compuestos se constituyen de una estructura laminar, donde las laminas consisten de grupos cuádruples en zig-zag de octaedros unidos entre si por sus esquinas. Las láminas están separadas por iones de potasio.

De los análisis de densidad real, densidad aparente, porosidad y superficie específica podemos deducir que la influencia de estas propiedades en la reactividad de los polititanatos de potasio se basa en que, a mayor superficie de contacto con los agentes, mayor podría ser la capacidad de adsorción de especies metálicas.

3.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN (de Adsorción)

3.5.1 Generalidades.

Los titanatos de potasio cristalinos pertenecen a la familia de compuestos con fórmula general $K_2Ti_nO_{2n-1}$ (algunos tipos de titanatos poseen una $N=1-9$) y $K_4Ti_nO_{2n-2}$, (en este tipo de compuestos, se han reportado contenidos de $n=1, 3, 5, 9$). Únicamente los titanatos con estructura laminar, tales como $K_2Ti_4O_9$ y $K_2Ti_6O_{13}$, exhiben propiedades de intercambio iónico. La diferencia entre los titanatos y los óxidos de titanio hidratados, radica principalmente en que en los óxidos, estas propiedades no son claras. Los óxidos de titanio hidratados preparados mediante la vía metálica alcalina pueden, sin embargo, ser clasificados como amorfos ó en formas de titanatos semicristalinos/quasi-cristalinos. Los óxidos de titanio hidratados se han reconocido por poseer grupos de especies de intercambio iónico al menos en sus superficies.

Aunque como ya se ha mencionado, los titanatos y los óxidos de titanio hidratados, son reconocidos por ser eficientes intercambiadores de algunas sustancias contaminantes (por ej. elementos radioactivos, contaminantes en aguas o en residuos industriales o nucleares), estos materiales aun no han sido utilizados en escala industrial. Esto es debido principalmente a las dificultades para su preparación en formas granulares, las cuales deben de poseer como características principales, las de ser resistentes a altas temperaturas, así como a dosis de radiación, además de ser apropiados para aplicaciones en la utilización de camas empacadas, para su utilización en columnas de adsorción. En la actualidad existe una gran cantidad de métodos de preparación de óxidos de titanio hidratados y de titanatos, entre los cuales se encuentran: 1) métodos de precipitación de óxidos de titanio hidratados a partir de soluciones acuosas, 2) métodos de ebullición de productos amorfos para la precipitación de $TiCl_4$ con $NaOH$ u otros sólidos hidratados de titanio, 3) el tratamiento hidrotérmico de productos amorfos para la precipitación de $TiCl_4$ con $NaOH$ u otros sólidos de titanio hidratados y 5) síntesis en estado sólido de titanatos cristalinos, entre otros.

En el presente apartado, se evaluarán las principales propiedades de adsorción de los adsorbentes granulares basados en titanatos de potasio.

Se presentan los resultados de experimentos realizados en dos modos: estáticos y dinámicos, los cationes divalentes seleccionados para su estudio fueron Pb^{2+} y Ni^{2+} . Además de la evaluación a las propiedades de adsorción, se presentan también los resultados de la conversión de los iones adsorbidos en los adsorbentes a óxidos cerámicos (más estables) mediante un tratamiento térmico adicional. La razón de esa transformación, se debe a que, en la actualidad no existe algún método para el tratamiento de las descargas de los diferentes tipos de adsorbentes utilizados en la remoción de metales pesados (la única alternativa es su confinamiento regulado). Los adsorbentes saturados, se transformaron a titanatos del metal adsorbido y presentaron propiedades tecnológicamente interesantes y características importantes para considerar su utilización en productos cerámicos eléctricos avanzados.

A continuación se presentan las propiedades de adsorción evaluadas, variando algunos de sus parámetros, como lo son: el comportamiento del pH, la concentración del adsorbato, la dosis de adsorbente, el tiempo de contacto (estáticos) y tiempo de paso (columnas). En el presente apartado también se describirán algunos de los mecanismos de reacción en diferentes condiciones de tratamiento.

Los resultados obtenidos se presentan para el Pb^{2+} , en ambos modos y para el Ni^{2+} en la modalidad estática.

3.5.2 Evaluación del material adsorbente.

En el capítulo anterior, se describieron detalladamente algunas de las propiedades fisicoquímicas más importantes de los adsorbentes cerámicos granulares basados en PTP-almidón de papa-vidrio pyrex, entre las cuales, se resaltaron, la distribución del tamaño de partícula, la composición química y de fases cristalográficas, la porosidad y el área superficial específica, así como la morfología. La importancia del conocimiento de las propiedades antes mencionadas, corresponde a la primera etapa a considerar en el procesamiento de remoción de iones metálicos por adsorbentes inorgánicos. En este apartado se describirá el comportamiento del adsorbente ante medios acuosos: ácidos, neutros y básicos con soluciones conteniendo iones divalentes.

De igual manera, se presentan los resultados de las principales propiedades de adsorción evaluadas para cada sistema de iones metálicos, así como para cada modo de adsorción (estático o dinámico). Es muy importante remarcar que únicamente se evaluaron los resultados y mecanismos principales de adsorción que permitan confirmar la funcionalidad de los adsorbentes desarrollados.

3.5.2.1 Comportamiento del pH en soluciones acuosas sin iones metálicos con adsorbentes sinterizados a 800 y 1100°C.

Con la finalidad de estudiar el comportamiento de los adsorbentes granulares basados en PTP-almidón de papa-vidrio, ante los medios acuosos, se evaluó el comportamiento del pH de los adsorbentes al estar en contacto con agua destilada, antes del proceso de adsorción.

El estudio del comportamiento del pH, se realizó en muestras conteniendo adsorbentes en dos diferentes dosis de adsorbente: 10 y 15 g/L respectivamente, estos adsorbentes fueron tratados previamente a su vez, a dos temperaturas de sinterización: 800 y 1100° C, cada uno respectivamente. El tiempo de contacto se determinó en un intervalo de tiempo desde 0 hasta 24 horas, la medición del pH se realizó en muestras con intervalos de tiempos de contacto de 1, 2, 3 y 24 horas, para cada caso. En todos los casos los valores de pH, fueron mayores a 8.5. La tendencia en los adsorbentes con 8% de KOH y sinterizados a 1100° C aumentó, lo cual es debido probablemente a la protonación de las superficies de las partículas, así como a la regeneración continua de las superficies por efectos de exfoliaciones en el adsorbente. El adsorbente con 8% de KOH tratado térmicamente a 1100° C y con dosis de 10g/L, fue el material que presentó los valores de pH más apropiados, para los

estudios de las propiedades de adsorción. Lo anterior debido a la presencia de una fracción menor de K_2O sin reaccionar remanente, presente a esas condiciones.

En la tabla 3.7 se presentan los resultados obtenidos para la medición del pH, en soluciones conteniendo adsorbente-agua (experimentos estáticos).

De los resultados obtenidos en la medición del pH en los medios adsorbente-agua, se seleccionaron los valores de pH, para ser aplicados en las dos formas de experimentación (estática y dinámica).

Por otra parte, se considera, que la adsorción de metales pesados por adsorbentes basados en titanatos de potasio, esta fuertemente influenciada por el pH del medio. Dicho efecto, permanece en función del nivel de la disponibilidad de iones metálicos en su forma adsorbible en solución y al nivel de la activación de los iones y/o grupos funcionales (potenciales centros de adsorción) en la superficie del adsorbente.

Para comprobar los aspectos antes mencionados, se evaluaron ambos efectos por separado, aplicando dos cationes divalentes; Pb^{2+} y Ni^{2+} (modos: estático y en columnas: dinámico) y adsorbentes cerámicos granulares basados en titanatos de potasio.

Muestra	Identificación	Temperatura de Sinterizado. (°C)	Tiempo de Contacto	pH
PTK	800-8% KOH	800	0	10.27
			1	10.45
			2	10.45
			3	10.45
			24	10.35
PTK	1100-8% KOH	1100	0	9.06
			1	9.15
			2	8.70
			3	8.80
			24	8.52
PTK	800-15% KOH	800	0	10.76
			1	10.82
			2	11.40
			3	11.30
			24	11.45
PTK	1100-15% KOH	1100	0	11.15
			1	11.50
			2	11.75
			3	11.70
			24	11.87

Tabla 3.7. Resultados de la medición de pH, en soluciones conteniendo agua destilada y dos diferentes dosis de adsorbente: 10 y 15 g/L de adsorbentes basado en PTP-almidón-vidrio.

3.6 Experimentos de adsorción de Pb^{2+} .

Posterior al estudio del comportamiento del pH de las soluciones al estar en contacto con el adsorbente en agua, se seleccionaron para el presente estudio, dos cationes de diferentes grupos de la tabla periódica (plomo y níquel), de carga ($+2$), con baja tendencia de experimentar reacciones de óxido-reducción, con el fin de eliminar interferencias, que no fueran atribuidas exclusivamente al pH. En las gráficas de las figuras: 3.41 a 3.44 (estáticos con Pb), 3.65 a 3.69 (dinámicos con Pb) y de la 3.55 a la 3.58 (estáticos con Ni), se muestran los resultados del efecto del pH, ante los cationes citados, los cuales pueden analizarse desde 3 puntos de vista: 1) superioridad del plomo frente al potasio como adsorbato, 2) heterogeneidad en la diferencia de adsorción de los cationes y 3) el efecto del pH y la química acuosa del ion metálico.

Anteriormente se ha demostrado, la superioridad del ion plomo frente al ion potasio como adsorbato en condiciones similares (Shukla y Pai, 2005; Martins et al, 2004; Arica et al, 2004). Dicha superioridad resulta explicable en base al concepto de acidez de Lewis, definida como la relación masa:carga del catión. Poseer una gran masa, involucra tener un volumen adecuado, que favorezca una eficiente separación de cargas dentro del ion metálico, permitiendo una alta polarizabilidad dentro del ion, que minimiza las repulsiones electrón-electrón, entre adsorbente y adsorbato. En otras palabras, si tenemos cationes isovalentes, el ion de mayor peso atómico, será adsorbido mejor y más eficientemente, en comparación con los demás, debido a su acidez, y su interacción con el adsorbente será favorecida. Esta hipótesis ha sido corroborada por estudios anteriores (Pagnanelli et al, 2003; Mohopatra y Gupta, 2005).

La heterogeneidad de las diferencias en adsorción, puede atribuirse a la sensibilidad del adsorbente frente al pH para la adsorción. En algunos adsorbentes biológicos (algas), los polialginatos (polianiones) están fuertemente influenciados por el pH y responden con mayor intensidad a dicha alteración. En cambio los grupos funcionales polares no cargados, como los que están presentes en los demás adsorbentes perciben la alteración, pero no en la misma intensidad, que los demás grupos cargados. Este efecto será analizado en más detalle.

La última consideración es la química acuosa del ion metálico, juega el rol más importante que desempeña el pH, en la adsorción de iones metálicos (Pagnanelli et al, 2004). Los metales de transición, entre los cuales se encuentran la mayoría de los metales pesados, se caracterizan por su habilidad en la formación de complejos de coordinación con ligandos que poseen pares de electrones libres en busca de la estabilización de sus orbitales d, vacantes o parcialmente llenos. La molécula de agua, es catalogada, como un excelente ligando (Barán, 1995; Cotton y Wilkinson, 1997) y la formación de acu-complejos con cationes metálicos en solución acuosa, es inevitable. A mayor número de ligandos rodeando un catión metálico, mayor será su radio iónico y su volumen, convirtiendo al catión en una especie impedida, para una eficiente interacción, con la superficie del adsorbente. La formación de complejos con el

agua, se regula mediante el pH, ya que a altos valores de pH, la concentración de iones oxidrilo, aumenta en la solución y es capaz de formar hidroxocomplejos, los cuales no sólo aumentan el volumen del catión, sino que disminuyen su carga neta, disminuyendo también su afinidad con el adsorbente.

3.6.1 Variables consideradas en la investigación de los procesos de adsorción.

En los siguientes apartados se presentan los resultados de las propiedades de adsorción, en los experimentos realizados, en los diferentes sistemas de adsorción en soluciones conteniendo Pb^{2+} y Ni^{2+} , en soluciones acuosas, con diferentes concentraciones. Los adsorbentes cerámicos granulares, basados en titanatos de potasio-vidrio pyrex y almidón de papa, se mezclaron de manera independiente con soluciones acuosas cada uno, las soluciones fueron las siguientes: $Pb(NO_3)_2$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ y lodos sintéticos de composición similar a los lodos de residuos industriales (del proceso de niquelado). Las concentraciones de nitrato de plomo, en soluciones aplicadas fueron: 0.1, 0.33, 0.5 y 1.0 g/L. Las soluciones de nitrato de Ni con 0.1, 0.2 y 0.3 g/L y los lodos con una composición fija (cantidades en mg/L) de: Ni=1,382, Fe=284.9, Cr=15.35, Cu=32.4, Zn=34.1. La dosis de adsorbente utilizada en las soluciones fue de 10g de adsorbente, excepto en las pruebas de adsorción preeliminares, donde se fijó, la dosis de adsorbente que fue de 15g/L de solución sintética de $Pb(NO_3)_2$.

3.6.1.1 Efecto de la concentración inicial.

Existen muchos factores que pueden contribuir al efecto inicial del adsorbato, el primero y más importante, es que los sitios de adsorción permanecen insaturados durante la reacción de adsorción. El segundo puede ser la agregación-aglomeración de las partículas de adsorbente a altas concentraciones. Tal agregación debería guiar a una disminución en el área superficial total de las partículas de adsorbente disponible, para la adsorción metálica y a un aumento en la trayectoria de longitud difusional. La interacción de las partículas se provocaría a altas concentraciones de adsorbente y se podrían desorber algunos iones metálicos, los cuales por ende estarían libres y reversiblemente ligados a la superficie del adsorbente. (Katsumata et al, 2003).

El efecto de la concentración inicial de adsorbato (0.1, 0.3, 0.5 y 1 g/ L) se muestran en la figura 3.41. Se presentan los resultados del tiempo de contacto contra la concentración de Pb^{2+} , para las concentraciones de 0.1, 0.3, 0.5 y 1 grs. de Pb/litro de solución.

Para la concentración de 0.1 g/L de solución, el valor inicial de concentración de Pb^{2+} fue de 92.01mg/L., el 54% del proceso de adsorción de los iones de Pb^{2+} , se llevó a cabo en el tiempo de contacto desde 0 hasta 7

minutos. Después de 7 minutos y hasta 15 minutos, se obtuvo el equilibrio entre el adsorbente y la solución de nitrato de plomo. Los valores de adsorción mínimos para el Pb^{2+} , se ubicaron en el rango de valores desde 0.38 hasta 1.2 mg/L. Se presentó una tendencia intermitente de adsorción del Pb^{2+} a partir del tiempo de contacto de 15 minutos, tal vez debida a una saturación parcial de los sitios de adsorción disponibles, seguida de una apertura en los espaciamentos interlaminares sufridos en la estructura del adsorbente.

Para la concentración de 0.33 g/L de Pb^{2+} , se obtuvo un valor final de 1.89 mg/l con un tiempo de contacto de 7 hrs. El 69.8 % de la adsorción de los iones de Pb^{2+} se presentó en el intervalo de tiempo de contacto desde 0 hasta 15 minutos. El 29.2 % de la adsorción de los iones de Pb^{2+} , se obtuvo después de 15 minutos de tiempo de contacto. La tendencia observada en este experimento, fue similar a la de la concentración de 0.1 mg/l de Pb. Es muy importante mencionar que, en esta concentración de adsorbato, se registró la mayor cantidad adsorbida de Pb (%) de la solución, que fue de: 99.1. En la concentración de 0.33, a partir del tiempo de 15 minutos, se disminuyó la cantidad de adsorción de los iones de plomo, debido a la saturación de sitios en la fracción porosa del adsorbente, observando así, una adsorción menor, hasta alcanzar el 99.3% del total de la adsorción para el Pb^{2+} , al cumplir el tiempo de contacto de 7 horas..

Para la concentración de 0.5, la concentración inicial de Pb^{2+} fue de 509.1 mg/L, llegando hasta el valor final de 1.89mg/l, con un tiempo de contacto de 7 hrs, en esta serie experimental, es importante destacar que, únicamente se adsorbió el 12.7% del total de los iones disponibles de Pb, en el adsorbato, a diferencia del 99.1 y 99.3% de las concentraciones de 0.1 y 0.33 gr/l respectivamente. Los resultados de adsorción para Pb^{2+} , presentaron los valores menores de las 4 concentraciones evaluadas. El mayor porcentaje de la adsorción de los iones de Pb^{2+} , se presentó al final del tiempo de contacto (12.7%). La disminución en el porcentaje de adsorción de los iones de Pb^{2+} , se debe, tal vez, a la influencia del pH, por efecto del intercambio iónico producido entre los iones de Pb con los iones de K del adsorbente. La tendencia observada en esta concentración, fue diferente a la de 0.1 y 0.3 mg/l de Pb. Se registró la menor cantidad adsorbida de Pb en mg/g de solución que fue de 5. A partir del tiempo de contacto de 15 minutos se disminuyó la cantidad adsorbida de iones de plomo, debido a la saturación de sitios en la fracción porosa del adsorbente, observando así una cantidad menor de adsorción de iones de Pb^{2+} hasta alcanzar el 12.7% del total de la adsorción de este ion al cumplir el tiempo de contacto de 7 horas.

Para la concentración mayor (1 gr. de Pb/litro de solución), la concentración inicial de Pb^{2+} fue de 1002.3 mg/L, el valor de concentración de Pb, al final de la adsorción fue de 845 mg/l con un tiempo de contacto de 7 hrs. Durante la primera hora de tiempo de contacto, la adsorción de los iones de Pb^{2+} , se incrementó alrededor del 4%. En esta concentración de adsorbato, se registró, la segunda cantidad menor adsorbida de Pb (en %) de los cuatro sistemas analizados de esta serie. El 16.2 % de la adsorción de los iones de Pb^{2+} , se

obtuvo, después de 15 minutos de tiempo de contacto. La tendencia observada en este experimento, fue similar a la de la concentración de 0.5 g/l de Pb, ya que el porcentaje total de adsorción fue de 15.7, únicamente 3 unidades mayor que la concentración de 0.5 en % de Pb adsorbido.

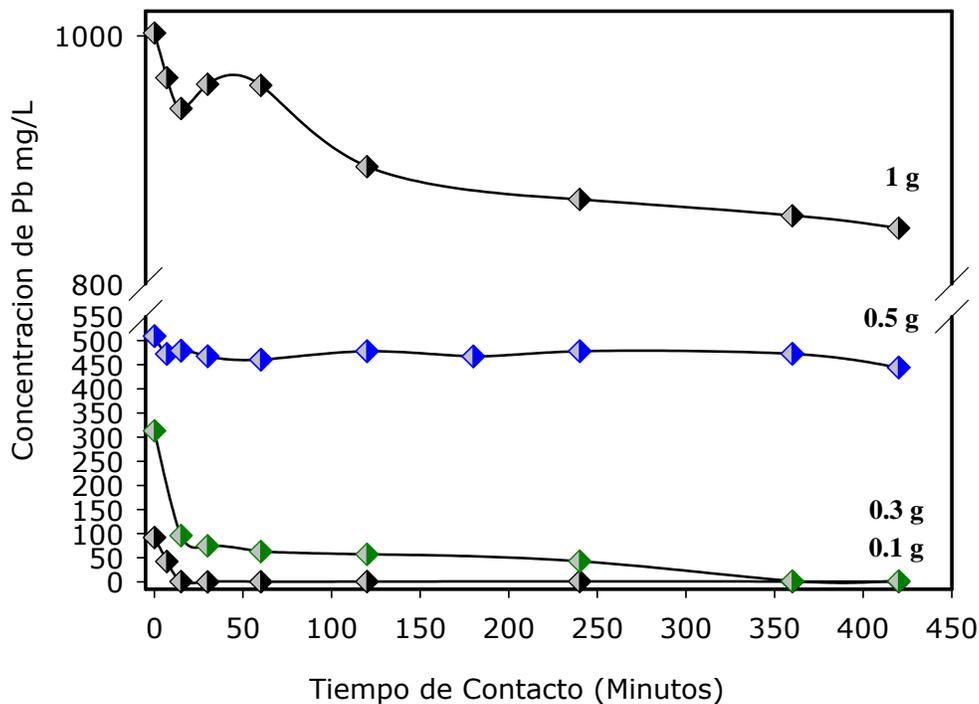


Figura 3.41. Resultados de los experimentos de adsorción en tiempo de contacto contra concentración de Pb(mg/L) en solución, realizados en cuatro concentraciones diferentes.

En lo que respecta al contenido del K, se observó una tendencia de incremento en las composiciones de 0.1, 0.3, 0.5 y 1.0 g de Pb/L de solución, durante todo el intervalo de tiempo de contacto. Figura 3.42.

En la serie experimental correspondiente a 0.1, debido al intercambio iónico del K^+ por el Pb^{2+} . El valor inicial del K^+ fue de 0.016mg/L, llegando a un valor límite de 76.71 mg./L en el tiempo de contacto de 7 horas.

Para la concentración de 0.3g de Pb/L se incrementó la cantidad de Pb adsorbida, con el incremento en el tiempo de contacto, desde 0 hasta llegar a un valor de 97.63 mg/L a un tiempo de 7 horas.

En la concentración de 0.5 mg/l de Pb/L de solución, la concentración inicial de los iones de K^+ fue de 0.25 mg. de Pb/L e incrementaron su valor con el incremento en el tiempo de contacto, hasta llegar a un valor de 37.9 en un tiempo de contacto de 7 horas.

Para la concentración de 1g de Pb/L de solución, la concentración inicial de los iones de K fue de 0.11 mg. de Pb/L e incrementó su valor, con el incremento en el tiempo de contacto, para alcanzar un valor de 26.9 mg Pb/L a un tiempo de 6 horas y a un tiempo de 7 horas obtuvo el valor final de 26.8 mg de Pb/L.

El contenido de iones de potasio en todas las series experimentales aumentó con respecto al tiempo de contacto y al aumento en la cantidad de plomo adsorbido, esto pudo deberse a la generación de compuestos de Pb en forma de hidróxidos, derivados de los intercambios iónicos en los medios acuosos.

A concentraciones altas los sitios disponibles para adsorción son menos y entonces la remoción metálica es dependiente de la concentración inicial.

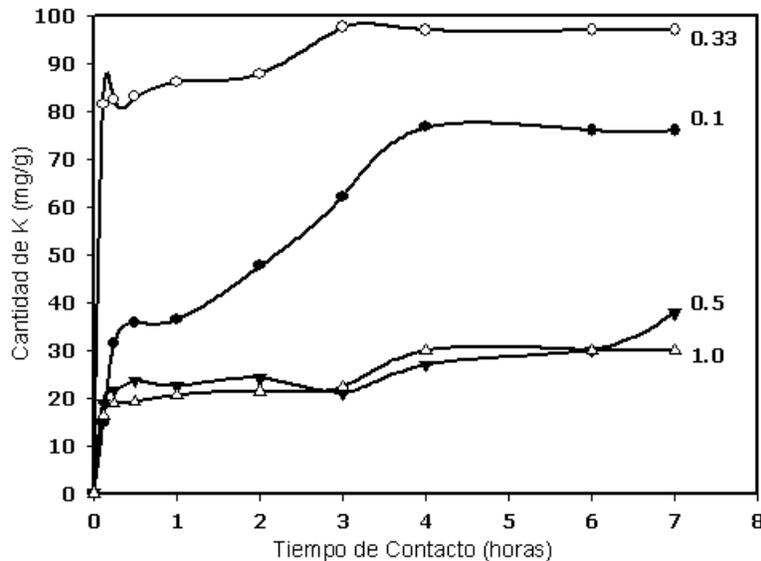


Figura 3.42. Resultados de los experimentos de adsorción de Pb^{2+} del tiempo de contacto sobre la concentración de K (mg/g) realizados en cuatro soluciones con concentraciones diferentes de Pb.

3.6.1.2. Correlación entre concentración Pb y K en la solución durante el proceso de adsorción

En la figura 3.42 se presentan las gráficas correspondientes a la medición del ion K en soluciones acuosas con cuatro diferentes concentraciones de Pb^{2+} en solución. En esta serie experimental el valor del pH no fue ajustado (5.8). Los resultados se graficaron en tiempo de contacto contra la concentración (%) de K^+ , se observó que la concentración de 0.33 fue la que presentó mayor cantidad de K^+ . La menor concentración la obtuvo la solución con 1 g de $Pb(NO_3)_2$. Esto pudo ser debido a que las especies de Pb en sus formas hidrolizadas pueden bloquear los espacios interlaminares y los poros contenidos en el adsorbente y por ende limitar la actividad del potasio contenido en el interior del adsorbente.

La evaluación del contenido de ambos iones (Pb y K) permitió confirmar que la cinética de adsorción es muy rápida y por lo tanto determinar que a partir de los 30 minutos aproximadamente, se alcanza la máxima capacidad de adsorción del adsorbato (Pb^{2+}). Sin embargo los datos experimentales fueron medidos hasta 420 minutos, para confirmar que se alcanzó equilibrio total. Los ensayos, se realizaron con cuatro concentraciones diferentes de Pb^{2+} (0.1, 0.3,

0.5 y 1.0 gL⁻¹), obteniéndose, en los cuatro casos, resultados similares en cuanto al tiempo, aunque con diferentes capacidades de adsorción.

3.6.1.3 Efecto del tiempo de contacto en la efectividad del proceso de adsorción de iones de Pb²⁺.

El tiempo de contacto fue evaluado como uno de los factores más importantes que afectan la eficiencia de adsorción. El tiempo total de remoción para ambos iones metálicos, fue fijado en 420 minutos (Figura 3.43). Como resultado de los estudios experimentales, esto sugirió, que la alta eficiencia para la adsorción del plomo, puede obtenerse en periodos cortos de tiempo. Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo con una dosis de adsorbentes fija de 10 g por litro de solución, a diferentes valores de pH. A un periodo de tiempo de 30 minutos de adsorción, todos los experimentos de este trabajo alcanzaron sus mejores resultados. Tanto el plomo como el níquel se removieron, en un rango de tiempo de entre 0 a 420 min. Otros investigadores han removido Pb²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺ de soluciones en intervalos de tiempo de equilibrio de hasta 24 H.

La cantidad de plomo adsorbido en la superficie de los adsorbentes basados en tetratitanato de potasio, se presenta en la gráfica de la figura 3.43. Se muestra la influencia del tiempo de contacto vs. la cantidad de plomo adsorbido(% P), en el total de las cuatro series realizadas. Los valores máximos de remoción de iones para el Pb²⁺, correspondieron a los sistemas con 0.1 y 0.33g de plomo de concentración de Pb(NO₃)₂, fue del 99.3%. Los sistemas que presentaron los menores porcentajes de Pb²⁺ adsorbido, correspondieron a la concentraciones de con 0.5 y 1 mg de Pb/L de solución de Pb(NO₃)₂ respectivamente.

Los resultados obtenidos son muy interesantes debido a que el tiempo de equilibrio, es una de las consideraciones económicas, más importantes para las aplicaciones de tratamiento de aguas residuales. De acuerdo a los resultados, el tiempo de contacto total se fijo en 420 minutos para el resto de los experimentos estáticos para asegurar que se alcance el equilibrio.

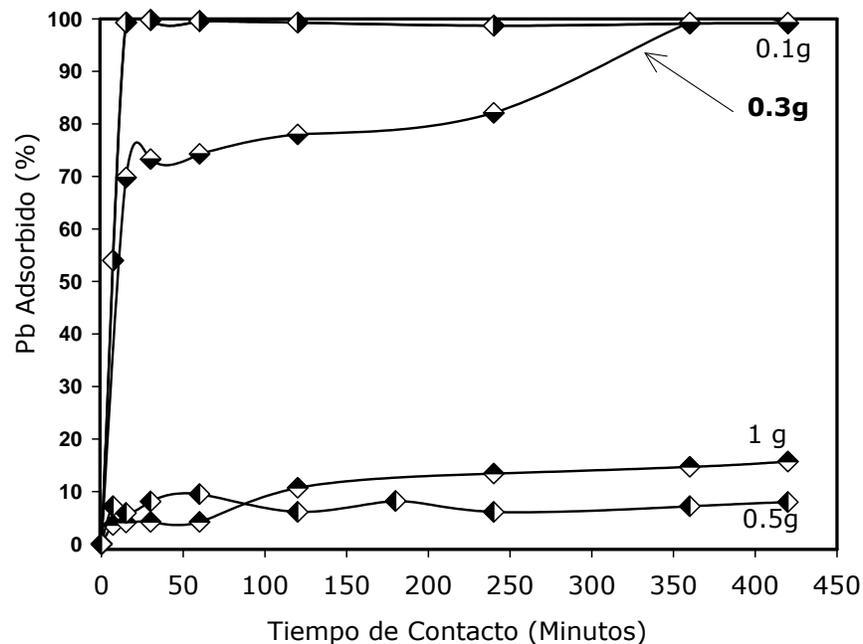


Figura 3.43. Resultados del proceso de adsorción para cuatro diferentes soluciones con concentraciones: 0.1, 0.3, 0.5 y 1 g de Pb/L de solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Influencia del tiempo de contacto sobre el porcentaje de plomo adsorbido para cada sistema.

3.6.1.4 Efecto de la dosis de adsorbente en los procesos de adsorción

Con la finalidad de obtener la máxima capacidad de adsorción de los iones de Pb^{2+} y/o Ni^{2+} en solución en el material adsorbente, se estudiaron dos dosis del adsorbente 10 y 15 g/L de solución, estas proporciones coinciden con algunos de los trabajos encontrados en la literatura revisada. En este estudio, los mejores resultados correspondieron a experimentos realizados con la dosis de 10 g/L. Esta cantidad fue suficiente para conseguir la máxima separación del níquel o del plomo en cada caso respectivamente. En el apartado de metodología experimental de este trabajo se indican, las condiciones a las cuales fue realizado cada experimento.

La cantidad de la dosis de adsorbente, es un parámetro importante, debido a que esto determina la capacidad de un adsorbente, para una concentración inicial dada de adsorbato. Los datos indicaron que en el sistema con mayor adsorción de Pb^{2+} (0.33 gr/l), la cantidad de iones adsorbidos en el adsorbente, disminuyeron con el incremento de dosis del adsorbente. Esto puede deberse a la saturación de disponibilidad de sitios intercambiables, o la disminución del área superficial, a altas concentraciones de adsorbente y por ende una disminución de la cantidad de adsorbato por adsorbente (mg/g). Algunos investigadores han recomendado un incremento en la dosis de

adsorbente, debido básicamente a la adsorción de sitios restantes insaturados, durante el proceso de adsorción (Bailey et al, 1999 y Yu et al, 2000). El efecto de la dosis de la cantidad de adsorbente se investigó únicamente en el sistema con mayor cantidad de adsorción de Pb^{2+} .

En la figura 3.44 se presenta una gráfica del tiempo de contacto contra la cantidad adsorbida en mg de Pb adsorbido por gramo de adsorbente, para las dosis de 10 y 15 gramos por litro de solución sintética a base de $Pb(NO_3)_2$, para la concentración de 0.33mg/L de Pb . En dicha grafica, se puede observar que en todos los intervalos de tiempo de contacto, los valores de la cantidad de Pb adsorbida, fueron menores en la dosis con 15g de adsorbente, coincidiendo, con los resultados reportados en la literatura.

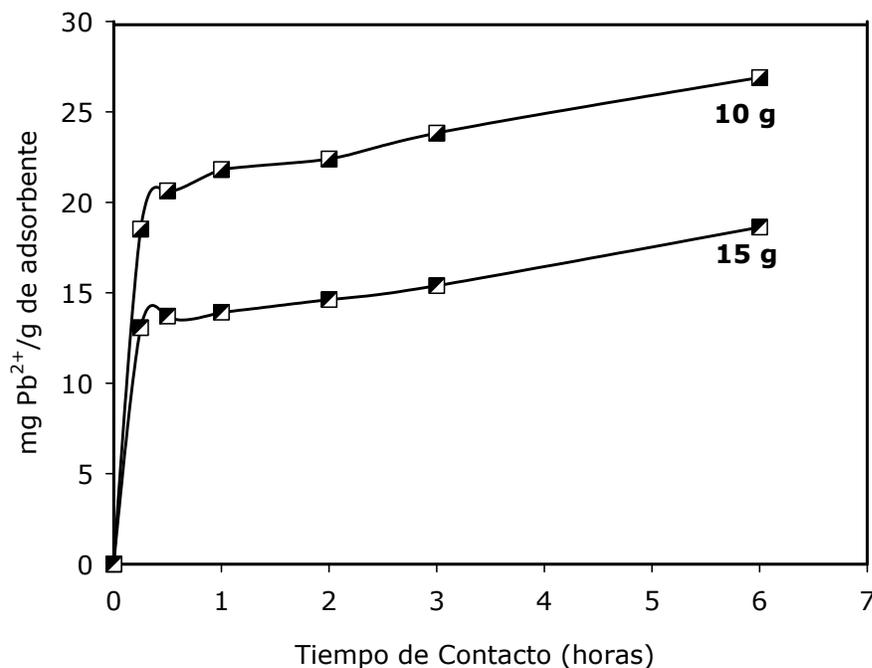


Figura 3.44. Resultados del proceso de adsorción. Efecto del tiempo de contacto sobre la cantidad adsorbida de Pb(mg/g). Los adsorbentes fueron aplicados en dos dosis diferentes de adsorbente: 10 y 15 g/litro de solución. La concentración de la solución fue de 0.3g de Pb/L. de solución.

3.6.1.5 Influencia de la concentración de Pb sobre el equilibrio de adsorción.

En la figura 3.45 se presentan los resultados del efecto del tiempo de contacto vs la cantidad de plomo en mg/g para las cuatro diferentes concentraciones de Pb. La concentración que presentó la mayor remoción de Pb^{2+} , de las cuatro series analizadas, correspondió a la concentración de 0.33 mg/L de solución de

$Pb(NO_3)_2$, esto debido a las condiciones óptimas de pH (De acuerdo al diagrama de especiación de la figura 3.48, en soluciones acuosas) y a la cantidad de sitios disponibles para la adsorción de Pb^{2+} . Los resultados de concentración de Pb absorbido, indicaron que para las concentraciones de 1 y 0.5 g/L la cantidad de Pb^{2+} adsorbido, fue menor en el intervalo de tiempo de 0 a 7 horas.

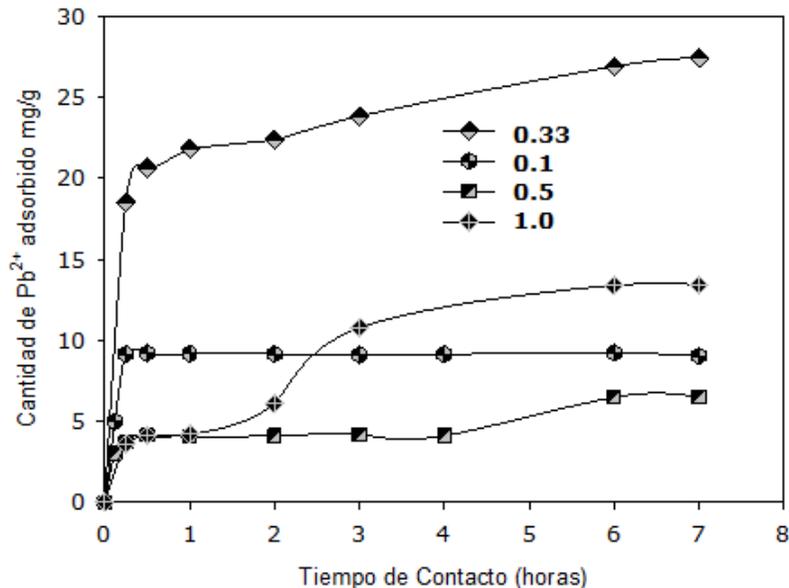


Figura 3.45. Influencia del tiempo de contacto sobre la cantidad (mg/g) de Pb^{2+} adsorbido sobre el adsorbente. Los resultados se graficaron con cuatro diferentes concentraciones de Pb en solución.

La remoción del Pb^{2+} de la solución aumentó con el aumento en el tiempo de contacto (Figura 3.45), no siendo así, con respecto al incremento en la concentración (Figura 3.41). El equilibrio de adsorción, fue alcanzado en un periodo de hasta 420 minutos, una dosis de adsorbente de 10mg/L y un pH de 5.8.

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio depende del pH de la solución y de la concentración del Pb^{2+} . A una concentración de Pb^{2+} de 0.28 g/L el equilibrio se alcanzó en 30 minutos. Esta observación coincide con los resultados presentados por Yadava et al, 1989, que a un valor de pH de 6.4, la concentración de Pb^{2+} , fue de 98%.

3.6.1.6 Efecto del tamaño de partícula.

Las series experimentales realizadas en este apartado, se llevaron a cabo con los desde 300 y hasta 4500 μm (de la figura 3.26 a la 3.28). El tamaño del gránulo óptimo en este trabajo, se seleccionó en base a resultados preliminares a estas series. No se realizaron evoluciones del efecto en la

adsorción de Pb^{2+} variando el tamaño de partícula, únicamente se probaron los tamaños sugeridos en la literatura, para procesos de adsorción en fibras de trigo y crisálidas de gusano de seda como adsorbentes. (Paulino et al, 2006, y Bulut y Baysal, 2006.) En dichos trabajos los iones metálicos removidos aumentaron con la disminución del tamaño de partícula. En ese trabajo, el mecanismo de reacción de los iones metálicos, se presentó como una adsorción en los sitios externos de un adsorbente no poroso (Al-Asheh et al, 1998).

En este trabajo se consideró que la morfología de los adsorbentes, se modifica por la extensión de los espacios interlaminares de los bloques estructurales de los adsorbentes (Figura 3.78d) y por ende una modificación en las dimensiones de los adsorbentes.

3.6.1.7 Efecto del pH en la adsorción metálica por tetratitanato de potasio.

Las soluciones acuosas de nitrato de plomo aplicadas en esta serie experimental, presentaron diferentes valores de pH durante el proceso de remoción, los cuales podrían influir en los resultados obtenidos. El efecto del pH en la remoción de Pb^{2+} , permite verificar los posibles mecanismos de los procesos de adsorción, en las interacciones entre adsorbente-agua, adsorbente-adsorbato y adsorbato-agua. En la experimentación, se consideró el valor de pH, en el que se manejan algunos lodos industriales, (por ejemplo, los de recubrimientos metálicos) como desechos contaminantes. Los adsorbentes se mezclaron con estos residuos. Generalmente, se considera que esos residuos industriales se manejan en el rango ácido (Ajmal et al, 1998), por lo tanto, el efecto de la remoción de Pb^{2+} , se investigó en el rango de pH desde 5 y hasta 10. Todas las soluciones medidas, se obtuvieron en las condiciones previamente mencionadas de las series evaluadas de los procesos de adsorción. En la figura 3.47 se pueden observar los resultados de la respuesta del pH en el proceso de adsorción en los diferentes sistemas investigados. Se observó que la adsorción de Pb^{2+} se modificó en el tetratitanato de potasio, cuando se aumentó el valor del pH en el rango de 5.5 a 6.3 en las concentraciones de 0.33, 0.5 y 1 g/L. Para la concentración de 0.1 g Pb/L, los valores fueron mayores, alcanzando valores aproximados a 10.5. Las posibles causas de este comportamiento, se detallan en el apartado de discusión general. Los valores de adsorción de plomo menores, de las series evaluadas, se presentaron para valores de pH menor a 5.5. Este efecto puede ser el resultado del exceso de H^+ , que se encuentran rodeando los sitios de enlace, provocando así una adsorción desfavorable. Algunos resultados similares de otros trabajos, se reportaron al utilizar granos de adsorbentes reciclados (Low et al, en 2000). Para un pH mayor a 7 ocurre la precipitación de hidróxido de Pb. (Ajmal et al, 1998).

Es importante mencionar que en esta serie de experimentos no existió intervención de cationes por ajustes de pH al inicio del proceso.

En la figura 3.46 se observa una representación de los cristales de tetratitanato de potasio ($K_2Ti_4O_9$). Los átomos de titanio se ubican en el centro de un octaedro de oxígeno, y los octaedros de TiO_6 que se enlazan entre sí de las esquinas y de una orilla, conforman una estructura laminar. En el proceso de adsorción, algunos iones de K^+ que se ubican entre dos laminillas de TiO_6 pueden extraerse fácilmente, debido a que su radio es muy pequeño. Debido a la extracción de los iones de K^+ de la capa, la estructura cristalina sufre una transformación a una estructura más abierta, la que puede a su vez transformarse más fácilmente a una estructura con laminillas separadas. (Figura 3.87).

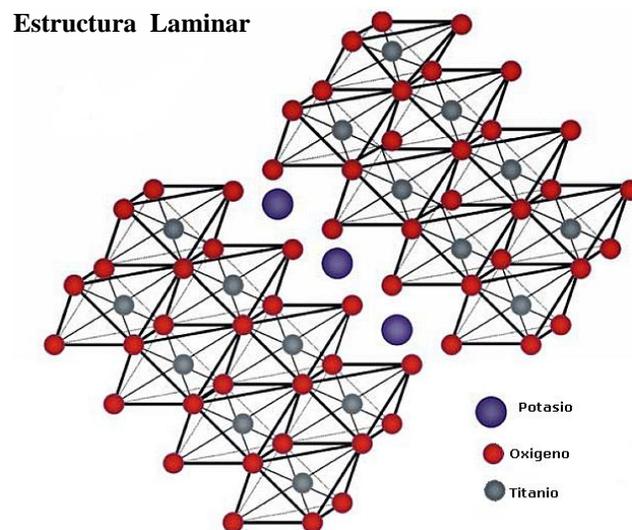
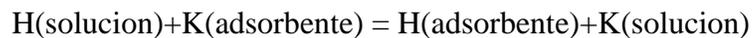


Figura 3.46. Representación de un estructura cristalina del tetratitanato de potasio(L. Nunes y colaboradores 2005).

En la figura 3.47 se muestra el comportamiento del pH contra el valor de pH en función del tiempo de contacto en soluciones conteniendo de Pb, en las cuatro diferentes concentraciones evaluadas y agua. Debido a un incremento de pH de la solución de nitrato de plomo, el efecto de difusión de K^+ superficial en la solución no es tan intenso.

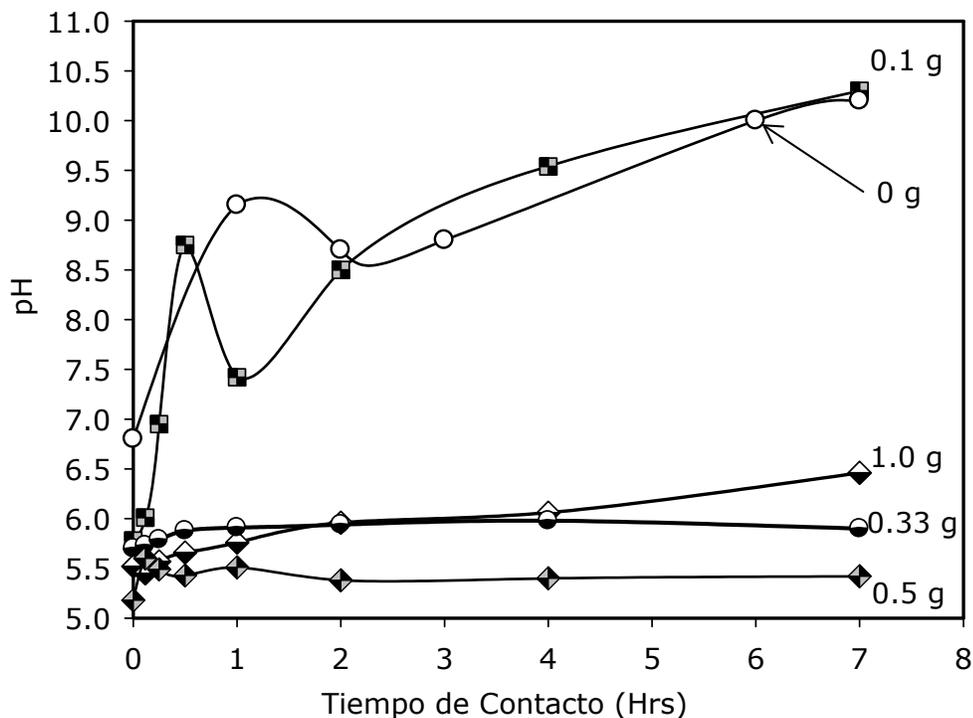


Figura 3.47. Efecto del tiempo de contacto sobre el comportamiento del pH. Los experimentos fueron realizados con 5 concentraciones de Pb/L de soluciones diferentes: 0, 0.1, 0.33, 0.5 y 1.0. El pH inicial de las soluciones fue diferente por el efecto de la interacción inicial entre el $\text{Pb}(\text{NO}_2)_3$ y el agua destilada.

3.6.1.8 Comportamiento del pH de las soluciones conteniendo iones de Pb^{2+} durante el proceso de adsorción.

3.6.1.8.1 Efecto del pH y tiempo de reacción.

El contenido de los iones de K ó Ti, juegan el rol más importante en este tipo de procesamiento, ya que, a partir de esto, se espera que se obtenga una adsorción metálica con alta eficiencia. Los óxidos involucrados en la adsorción, muestran una gran afinidad hacia los metales pesados y poseen una alta área superficial específica.

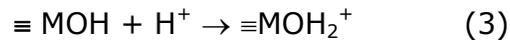
Los procesos de adsorción resultan altamente dependientes del pH.

El efecto de la influencia del pH, sobre los procesos de adsorción, puede ser explicado con la ayuda de los efectos de carga, en la superficie del adsorbente como sigue.

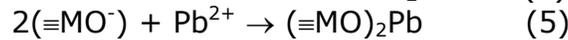
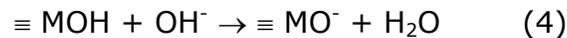
La especiación del Pb^{2+} , depende del pH, como se muestra en la figura 3.48 (Fergusson et al., 1990). Mientras en un rango de pH desde 2 hasta 5 el plomo existe siempre y exclusivamente como Pb^{2+} , a un valor mayor de 8 este se hidroliza a PbOH^- y $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (ecuaciones 1-2).



A un pH de 2, la especie que prevalece es el Pb^{2+} . De igual manera, debido a la reacción (ecuación. 3) la superficie adsorbida, es cargada positivamente. Como las dos posibles cargas, se repelen unas a otras la eficiencia de adsorción disminuye (cuando M= Metal).



A un pH mayor la superficie del adsorbente se carga negativamente debido a la disociación (ecuación. 4) así que pueden ser adsorbidos el Pb^{2+} y también el Pb(OH)^+ . (ecuación. 5).



Para el adsorbente, la afinidad del Pb^{2+} a la superficie puede ser descrita por las ecuaciones 6.

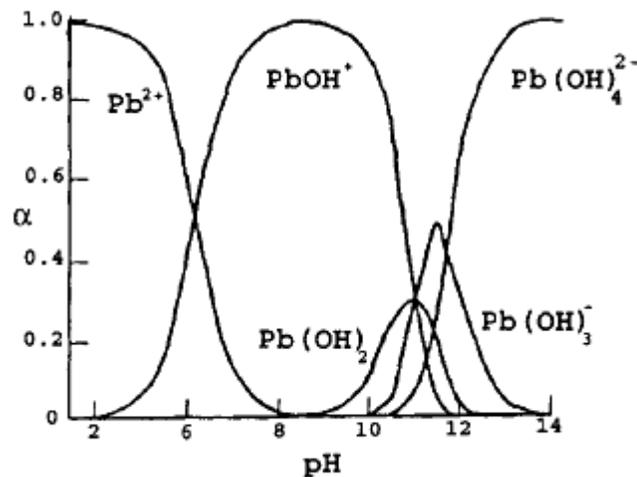
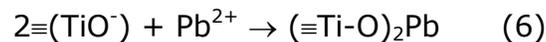


Figura 3.48. Diagrama de especiación de Pb^{2+} , PbOH^+ , Pb(OH)_2 y Pb(OH)_3^- . Gráfica de concentración vs pH. Fuente: Fergusson et al., 1990.

El pH de las soluciones evaluadas con las cantidades de 10 y 15 de dosis de adsorbente, se muestran en la figura 3.49. Para la concentración de 0.33mg de Pb/L de solución. Los resultados indicaron, que la tendencia, siempre fue de incremento en ambos sistemas. Con un incremento del pH a los diferentes intervalos del tiempo de contacto. Esto puede sugerir, que existen procesos de

intercambios iónicos, entre las diferentes especies involucradas en el sistema o simplemente a la formación de óxidos de plomo sedimentados. Por medio de la evaluación de los productos finales (sólidos), evaluados por la técnica de DRX (Figura 3.72 y 3.73) donde se verificó la presencia de iones metálicos en la composición del adsorbente.

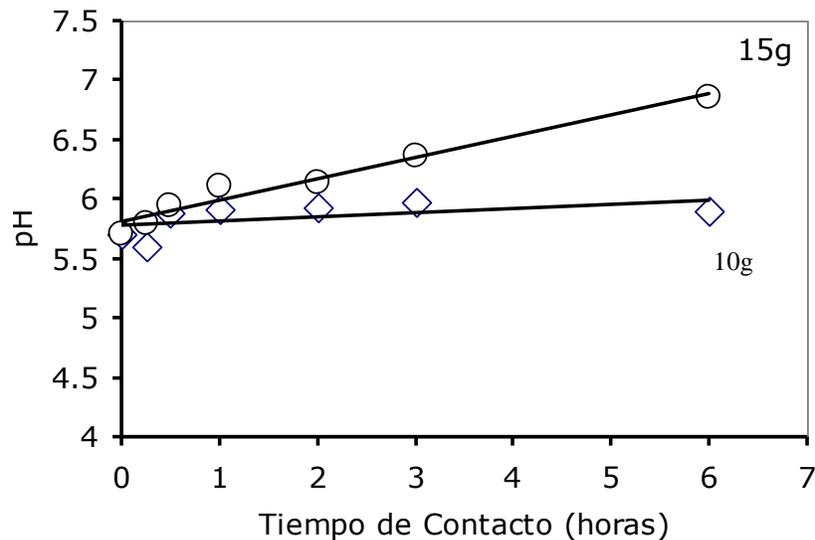


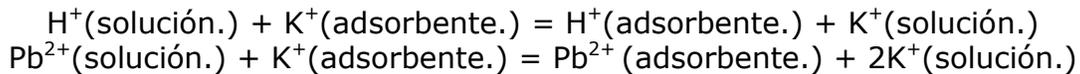
Figura 3.49. Resultados del comportamiento del pH en los sistemas de 10 y 15 g de dosis de adsorbente de materiales PTK-almidón y vidrio, con diferentes tiempos de contacto.

Todos los experimentos de esta serie se realizaron sin ajuste del pH. En trabajos donde se utilizaron fibras de trigo (Ayyappan et al., 2005), el pH, se incrementó con el aumento en la cantidad de metal adsorbido en el intervalo de pH de 4 a 7.

Por otro lado, el adsorbente de titanato de potasio interactúa con el agua destilada (curva 0 en la Figura 3.47), esto indica, que, los cristales del adsorbente aplicado, contienen iones de K^+ superficiales, que se separan (exfolian) fácilmente por la interacción con el H_2O (Farley et al., 1985 y figura 3.87). Como resultado de esta interacción, se observa que el contacto del adsorbente con la solución de nitrato de plomo, obtuvo un pH cercano a 7 (en la concentración de 0.1 g/L), el valor de pH cambia intensamente por intercambio iónico en un efecto similar al caso del adsorbente cuando se encuentra en contacto con el agua destilada.

Del estudio anterior se consideró lo siguiente:

1. Para las soluciones débiles (en concentración <0.2 g/L), que son más básicas, tiene lugar un incremento de pH proporcional al tiempo de contacto.
2. La causa es un intercambio iónico:



3. Para las soluciones saturadas el pH se incrementa de manera más lenta.

3.6.1.9 Comportamiento de la adsorción de Pb^{2+} en soluciones con diferente pH.

El efecto de la variación del valor del pH, se estudió en la concentración de mayor remoción que fue la de 0.33g de Pb^{2+} en solución.

Los valores de pH de las soluciones seleccionados fueron: 2.2, 3.8, 4.2 y 5.8. Estos valores se seleccionaron de acuerdo a los valores que se manejan en las aguas residuales industriales. El ajuste del pH en los medios, se realizó mediante una solución de HNO_3 (0.1M), en sistemas con dosis de adsorbente de 10g/L y a con una concentración de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de 0.3 g/L con adición de HNO_3 .

En la figura 3.50 se presentan los resultados obtenidos para los experimentos de adsorción de Pb^{2+} con una concentración inicial de .33 g Pb/L de solución. Las soluciones ajustaron de acuerdo a los cuatro diferentes valores de pH, ya mencionados. Se observó que, la solución que obtuvo la mayor cantidad de Pb^{2+} removido, fue la que se ajustó a $\text{pH}_0 = 4.2$. Estos resultados coincidieron con el diagrama de especiación para el Pb^{2+} en soluciones acuosas, donde a este valor de pH, existe únicamente y exclusivamente, el Pb^{2+} como especie predominante.

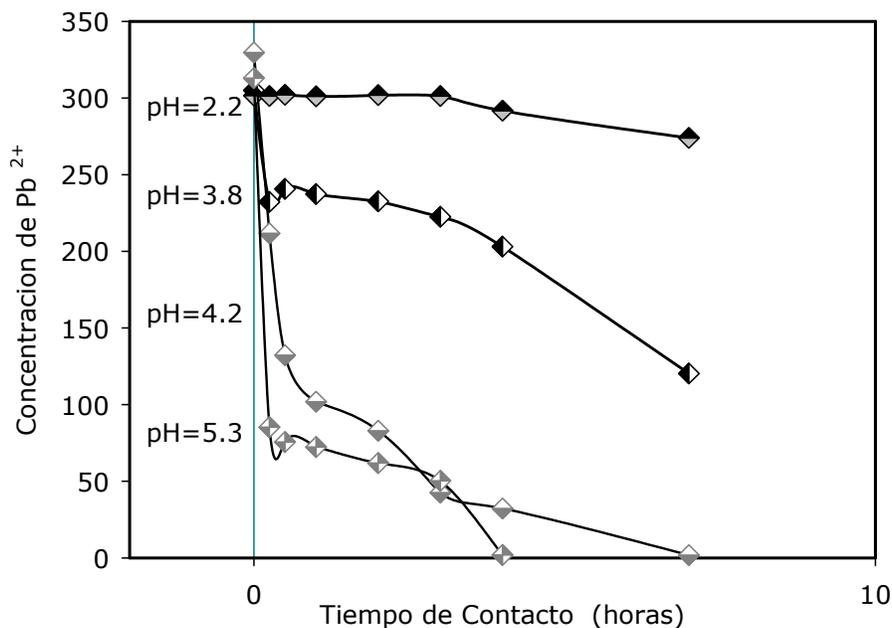


Figura 3.50. Influencia del tiempo de contacto sobre la concentración de plomo en experimentos con soluciones (Pb^{2+}) ajustadas a cuatro diferentes valores de pH: 2.2, 3.8, 4.2 y 5.3. En sistemas con adsorbentes cerámicos granulares.

En la figura 3.51 se presentan los resultados obtenidos, para la concentración de K^+ , en soluciones con una concentración fija de $0.33g Pb^{2+}/L$ y ajustadas a cuatro diferentes valores de pH: 2.2, 3.8, 4.2 y 5.3, respectivamente. La solución que presentó la mayor cantidad de K^+ , correspondió a la de 3.8, sugiriendo que, en este valor, es donde se presenta la mayor intensidad de intercambio iónico entre especies de Pb^{2+} por K^+ en solución.

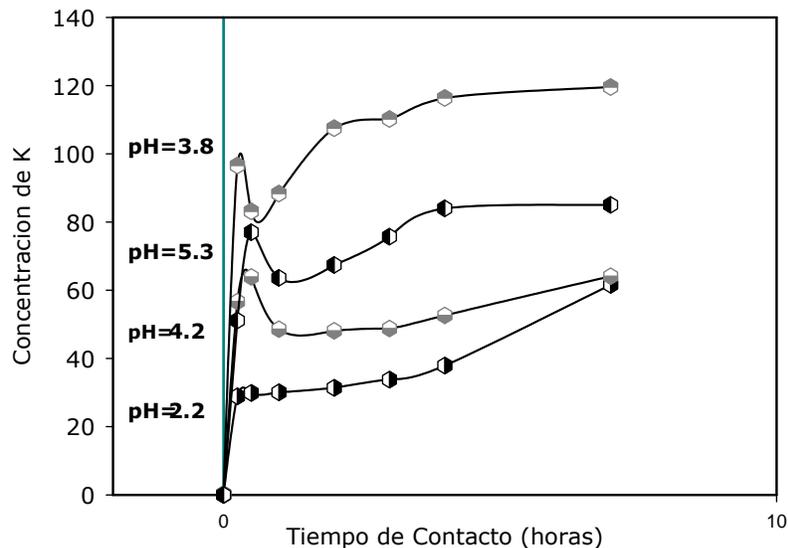


Figura 3.51. Efecto del tiempo de contacto sobre la concentración del K, en soluciones con una concentración fija de $0.33g Pb^{2+}/L$ y ajustadas a cuatro diferentes valores de pH: 2.2, 3.8, 4.2 y 5.3, respectivamente. En sistemas de soluciones de Pb con adsorbentes cerámicos granulares.

3.7 Resultados de las propiedades de adsorción calculadas a partir de modelos de adsorción.

En la tabla 3.8 se presentan los resultados de adsorción de Pb^{2+} con adsorbentes a base de titanatos de potasio. Los parámetros R^2 , B y K_L calculados a partir de la ecuación de Langmuir, son similares a los obtenidos en investigaciones realizadas en remociones de Pb^{2+} , mediante crisálidas de gusano de seda (Paulino et al, 2006). En cuanto a la cantidad máxima de remoción los resultados variaron, debido a las que las concentraciones iniciales fueron diferentes en cada investigación. Se pudo observar que los resultados calculados a partir de la ecuación del modelo isotérmico de Langmuir, mostraron que la cantidad de remoción de Pb^{2+} en adsorbentes basados en polititanatos de potasio, resultó menor, que en el trabajo antes mencionado, tal vez por contener una menor área superficial y por ende contener mas sitios de adsorción disponible.

Valores de los parámetros de la isoterma de Langmuir para los adsorbentes basados en $K_2Ti_4O_9$ dopado con SiO_2					
Metal	q_e (mg/L)	R^2	αL (L/mg)	k_L (L/g)	Q_0 (mg/g)
Pb^{2+}	28	0.978	0.02448254	0.14285714	5.83506191

Tabla 3.8 Parámetros de adsorción de Pb^{2+} obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Langmuir.

De la analogía del total de los resultados, se consideró que los resultados en las diferentes series evaluadas, indicaron que el sistema con 0.33 g de Pb/L de solución, a un pH de 5.3 presentó la mayor cantidad de Pb^{2+} adsorbida en un intervalo de tiempo máximo de una hora. Figura 3.52.

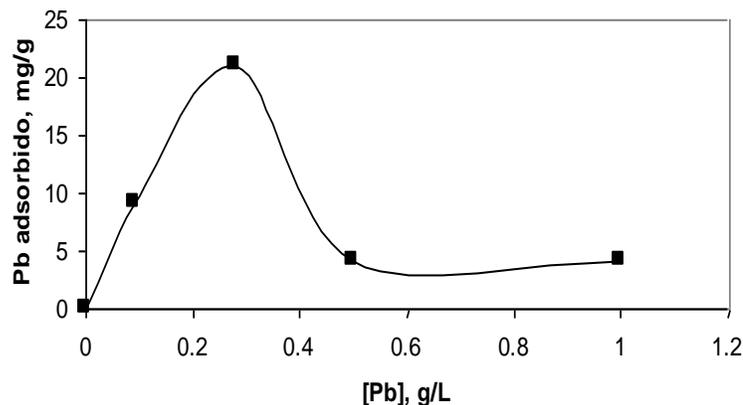


Figura 3.52. Resultados de adsorción de Pb^{2+} en adsorbentes cerámicos granulares. Los resultados de las cuatro concentraciones evaluadas muestran la influencia de la cantidad de Pb^{2+} adsorbido en un tiempo máximo de una hora de contacto.

3.8 Estudio Cinético.

3.8.1 Consideraciones generales.

En general, el diseño de un sistema de adsorción depende del conocimiento que se tenga de los datos cinéticos. La búsqueda de una ecuación o ecuaciones de velocidad representativas en el que se desarrolla una o varias reacciones (paralelas y/o consecutivas), lleva implícito, en el mejor de los casos, la elección previa de un posible mecanismo o modelo conceptual del progreso de la reacción o reacciones. Basándose en este modelo, se puede obtener una o varias expresiones matemáticas (más o menos complejas) representativas de la velocidad global de la reacción o del conjunto de reacciones que tienen lugar simultáneamente, según el mecanismo ó modelo elegido.

Si un modelo se aproxima suficientemente a la realidad, la expresión de la velocidad de reacción que a partir de él, se deduzca puede describir la cinética correctamente.

Siempre que sea posible, es conveniente elegir un modelo cinético que, además de aproximarse lo más fielmente posible a la realidad, pueda tratarse sin excesiva complejidad matemática.

Para el presente estudio, se seleccionaron dos cationes de diferentes grupos de la tabla periódica (Pb y Ni), de carga (+2) con baja tendencia de experimentar reacciones de óxido-reducción, con el fin de eliminar interferencias que no fueran atribuidas exclusivamente al pH. Las cuales pueden analizarse desde 3 puntos de vista: La superioridad del plomo frente al ion potasio como adsorbato; la heterogeneidad en la diferencia de adsorción de los cationes y el efecto del pH y la química acuosa del ion metálico.

Al estudiar la influencia de las distintas variables que influyen sobre el proceso de adsorción de Pb^{2+} y Ni^{2+} sobre los adsorbentes basados en polititanatos de potasio se ha observado que, para una determinada concentración de las soluciones metálicas de partida, el mecanismo de adsorción se realiza en tres etapas, una inicial o de adsorción, la segunda intercambio iónico y la última de precipitación posterior a la degradación del adsorbente. Algunos resultados similares a los aquí obtenidos se han presentado en trabajos de adsorción con otros iones metálicos (Crawford et al, 1993).

El estudio cinético para la adsorción de Pb^{2+} , se llevó a cabo a un pH óptimo donde se favorece la adsorción. El equilibrio de adsorción se alcanzó en 30 minutos para 10 g de adsorbente/L de solución, respectivamente. El tiempo de contacto requerido para todas las concentraciones de remoción de Pb^{2+} fue muy corto.

3.8.2 Isotermas de adsorción de Pb.

La isoterma de adsorción es una curva que relaciona la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de masa de adsorbente, de la cantidad de adsorbato no-adsorbido, remanente en solución al tiempo de equilibrio. En la actualidad se han desarrollado un gran número de modelos que describen el comportamiento en sistemas de adsorción. Los resultados obtenidos en la adsorción de Pb^{2+} , en adsorbentes cerámicos granulares basados en titanatos de potasio-almidón de papa-vidrio, fueron analizados por los modelos de Langmuir y Freundlich.

3.8.2.1 Modelo Isotérmico de Langmuir.

El modelo isotérmico de Langmuir se ha aplicado exitosamente en muchos de los procesos de adsorción de contaminantes. Este modelo, es el más comúnmente utilizado en isotermas de adsorción de un soluto para una solución líquida (Langmuir, 1916). La forma lineal de la isoterma de Langmuir se representa por la siguiente ecuación.

$$C_e / q_e = 1 / (q_m K_a) + C_e / m^2 \quad (1)$$

Donde:

q_e = es la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g), C_e = la concentración en equilibrio del adsorbato (mg/L), q_m la capacidad de adsorción en equilibrio en monocapa completa (mg/g) y K_a = la constante de adsorción en equilibrio (L/ mg).

Se obtuvo la línea recta con pendiente $1/K_a$ y un intercepto de $1/q_m$, cuando C_e/q_e fue graficado contra C_e . La figura 3.53 muestra los resultados de la aplicación de la ecuación de Langmuir para los datos de adsorción de Pb^{2+} contenidos en soluciones con cuatro diferentes concentraciones, en sistemas de remoción iónica con adsorbentes cerámicos granulares basados en titanatos de potasio.

La tabla 3.8 muestra los parámetros del modelo isotérmico de Langmuir y los coeficientes de correlación evaluados del modelo. Los valores de las constantes de Langmuir, indicaron condiciones favorables para la adsorción de acuerdo a lo reportado por Hall et al, 1966.

En esta investigación, el mecanismo de adsorción de Pb^{2+} en soluciones acuosas, se determinó utilizando cuatro concentraciones diferentes, sin ajustar el pH del medio acuoso y a una temperatura de $23 \pm 2^\circ$ C. El mecanismo fue evaluado siguiendo la ecuación de Langmuir.

La gráfica lineal de C_e/X vs C_e (Figura 3.53) confirmó que el Pb^{2+} , fue adsorbido en la superficie de los adsorbentes cerámicos granulares basados en 50%(PTP-Vidrio Pyrex)- 50% almidón de papa en una monocapa, la cual puede ser descrita por la isoterma de Langmuir. La regresión lineal de los datos experimentales de los experimentos con plomo graficados a un X_m de 28 mg/g y una b de 0.024 L/mg (de la ecuación 9).

$$C_e/X = 0.11C_e + 0.039. \quad (9)$$

La gráfica de línea recta de la figura 3.53, muestra la aplicabilidad del modelo para los adsorbentes estudiados. Los valores de q_{max} y b determinados para la pendiente y la intersección de la gráfica, con un coeficiente de regresión y un parámetro n) que indican si la naturaleza de la adsorción fue de tipo, favorable.

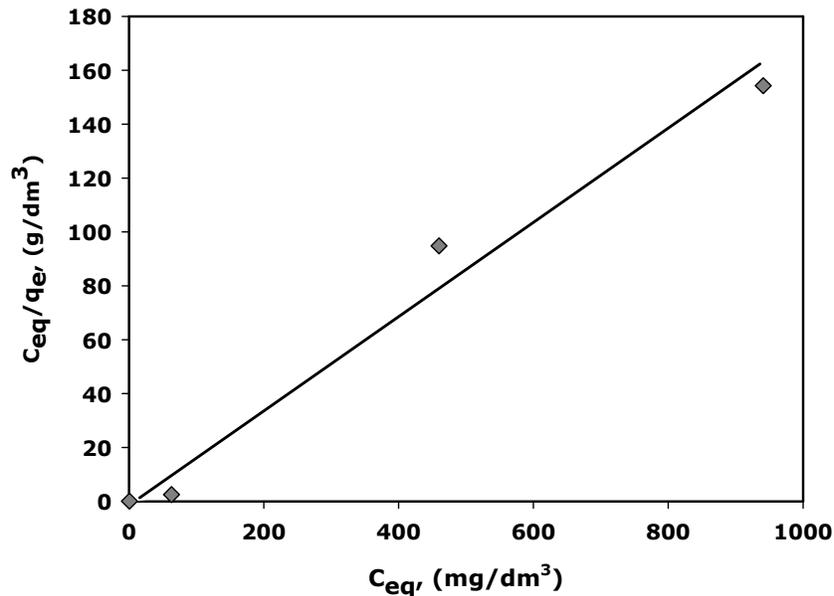


Figura 3.53. Gráfica de la aplicación del modelo isotérmico de Langmuir para los datos de los resultados de adsorción de iones de Pb obtenidos.

Los valores observados para q_{max} y b se ubicaron en un rango de 28 mg/g y 0.024 L/mg para los adsorbentes utilizados. Wong et al., 2003 y. (Ayyapan et al, 2005) reportaron un valor de q_{max} de 120.48 mg/g para el Pb(II) y 31.85 mg/g para Cu(II). Ellos reportaron que la isoterma de Langmuir no mostró diferencia en la capacidad de adsorción del adsorbente basado en arena recubierta de óxido de Manganeseo (Han et al., 2006), para Cu y Pb para residuos sintéticos y reales del tipo electrolíticos. Otros resultados similares se han reportado por otros investigadores (Ayyapan et al., 2005).

La intersección es un indicador de la capacidad de adsorción y la pendiente de la intensidad de la adsorción. En los sistemas de adsorción investigados, los valores obtenidos de $1 < n < 10$ implican una adsorción favorable.

El tiempo de adsorción alcanzado en 30 minutos muestra que un exceso de adsorbente no mejora la remoción del Plomo de las soluciones acuosas.

Considerando los resultados de la aplicación del modelo isotérmico de Langmuir, la adsorción de Pb^{2+} en los adsorbentes basados en titanatos de potasio, depende de tres factores: la densidad de la suspensión, pH y concentración de la solución.

La cantidad máxima de Pb^{2+} adsorbido en la capa superficial de acuerdo con el modelo de Langmuir (28 mg/g) corresponde a los datos de medidas directas (~25 mg/g).

3.8.3 Isoterma de adsorción de Freunlich.

La aplicación del modelo isotérmico de Freunlich, en los resultados de la adsorción de Pb^{2+} sobre adsorbentes cerámicos granulares, se calculó con

resultados experimentales de soluciones con cuatro concentraciones diferentes. En este modelo, los datos se graficaron con respecto a la cantidad adsorbida de Pb^{2+} , en condiciones de quasi-equilibrio, contra la concentración de equilibrio en volumen, en una escala logarítmica (1h), y se encontró que la relación no fue lineal (Figura 3.54), lo cual claramente indicó, la no-aplicabilidad de la ecuación de Freunlich, para sistemas de titanatos de potasio sintetizados. Las constantes $1/n$ y k , las cuales determinan la intensidad de la adsorción y la capacidad del adsorbente respectivamente fueron procesados para una pendiente y un intercepto de la gráfica. El valor de $1/n$ se encontró que fue de diferente de 1. Este resultado indica la no-aplicabilidad de la ley de Henry y la presencia de una superficie heterogénea de la superficie del adsorbente.

Los datos obtenidos en la adsorción de Pb^{2+} para la solución con una concentración de $Pb=0.3$ g/L, corresponde a la capacidad de adsorción equivalente a 4.64×10^{-3} mol/g.

$$K_d = ((C_o - C_{eq})/m) * (V/C_{eq})$$

La tabla 3.9 muestra los K_d obtenidos en estas series experimentales.

Concentración de la solución en mg Pb/L.	Coefficiente de Distribución
Kd 0.1	24136.8
Kd 0.3	332.3
Kd 0.5	10.5
Kd 1	6.4

Tabla 3.9 Coeficientes de distribución para las concentraciones 0.1, 0.3, 0.5 y 1.0 g de Pb/L de solución obtenidos en el proceso de adsorción

Los datos aplicados al modelo isotérmico de Freunlich, mostraron una no-aplicabilidad a los experimentos de adsorción de Pb^{2+} sobre adsorbentes granulares basados en titanatos de potasio, que se realizaron a pH 5.8 y concentraciones diferentes de Pb/L de solución, sobre adsorbentes basados en titanatos de potasio, almidón y vidrio. Se consideró que la isoterma de Freundlich no se ajustó a este modelo, esto debido probablemente a la heterogeneidad y degradación superficial de los adsorbentes sufrida en el proceso de adsorción de cerámicos granulares, que resultaron de aplicación de la formula:

$$\ln k = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_f \quad \text{Ec 4.}$$

Donde:

C_e = La concentración en equilibrio (mg/L),
 X = La cantidad de Plomo²⁺ adsorbida en equilibrio (mg/g),
 X_m y b = La capacidad de adsorción y la energía de adsorción respectivamente.

Las condiciones de operación optimizadas fueron: La densidad de la suspensión fue 10 g/L de adsorbente cerámico granular, la concentración de 100, 300, 500 y 1000 mg/L de Pb, el Ph inicial fue 5.8 y el tiempo de contacto fue de 420 minutos.

Los resultados obtenidos fueron la adsorción de Pb²⁺ y Pb(OH)⁻. Estos resultados siguieron únicamente la aplicabilidad de la ecuación de Langmuir.

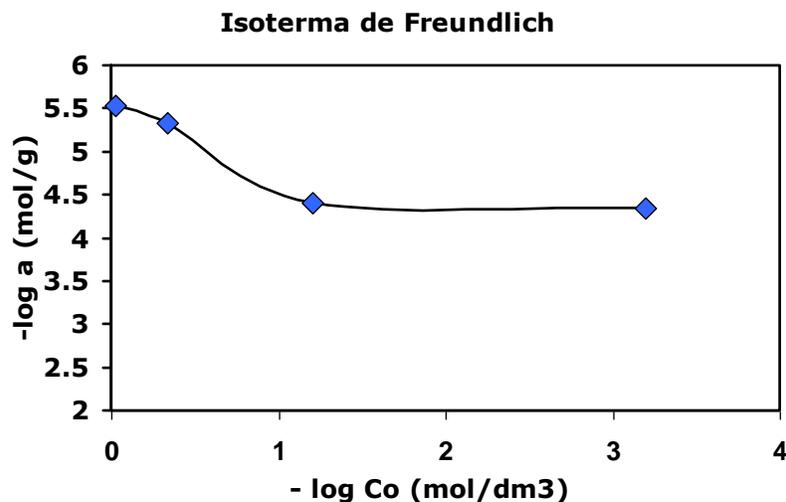


Figura 3.54. Gráfica correspondiente a la aplicación del modelo isotérmico de Freundlich, para soluciones conteniendo cuatro diferentes concentraciones de Pb²⁺ en solución.

3.9 Experimentos de desorción en adsorbentes saturados del proceso de adsorción de iones de Pb²⁺ en adsorbentes cerámicos granulares.

En este estudio no se realizaron experimentos de desorción del plomo. La razón de no realizar este tipo de experimentos, se debió al interés de realizar estudios en la transformación de los iones adsorbidos (contaminantes) a óxidos estables con mayor estabilidad y menos riesgos a la salud. Sin embargo, Tan et al, 2007, evaluaron la cantidad desorbida en sistemas de remoción de metales pesados por wiskers (fibras cortas) de K₂Ti₄O₉, el resultado obtenido fue una regeneración del Pb²⁺ de hasta 9.8 mg/g, de soluciones que originalmente contenían 100mg/L de solución. Ese estudio se presentó como un pre-eliminar de la utilización de K₂Ti₄O₉, no se consideraron los efectos de la

degradación estructural de los adsorbentes, como tampoco se evaluaron los riesgos a la salud por la manipulación del tamaño de los wiskers.

3.9.1 Experimentos estáticos de adsorción de Ni.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo de manera similar que los experimentos para el plomo. Se utilizó una dosis de adsorbente fija de 10 g/L de solución, una velocidad de agitación (tiempo de contacto), un rango de pH de 7 a 8. La concentración molar de la sal $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en solución se determinó de acuerdo a la cantidad de moles, calculado para la relación que presentó la mejor eficiencia de remoción en el caso de los experimentos estáticos con Pb^{2+} . El equilibrio de adsorción en todos los experimentos estáticos de adsorción con Ni^{2+} , se alcanzó en tiempos de contacto mayores que en los resultados obtenidos para el plomo, el tiempo de contacto de remoción máxima de especies de níquel, fue de 420 minutos. Al principio, los iones adsorbidos, ocuparon sitios selectivos en el adsorbente. Los sitios activos en el adsorbente fueron ocupados gradualmente a medida que el tiempo de contacto se incrementó. La velocidad de adsorción también aumentó gradualmente, sin llegar a alcanzar una constante de adsorción durante el tiempo establecido. Yu et al., 2000, reportaron un incremento en la remoción de Cr^{4+} , con un tiempo de saturación alcanzado en el rango desde 100 hasta 200 min. Bansode et al, 2003, reportaron un tiempo de equilibrio de 24 h para la adsorción de Pb^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . Dakiky et al., 2002, utilizaron, lana, hojas de oliva, aserrín, agujas de pino, cáscaras de almendra, hojas de cactus y carbón, para adsorción tipo batch con 100 mg de Cr^{4+} /L de solución y obtuvieron el equilibrio en intervalos de tiempo de 1.5 a 2 H.

En esta investigación la concentración inicial de Ni en solución se seleccionó de acuerdo a la concentración a la cual el plomo, obtuvo la mayor eficiencia de remoción, que fue la concentración de 0.33 g de Pb/L de solución, en los experimentos de tipo estático. Los cálculos para la concentración inicial se ajustaron con la finalidad de sistematizar los experimentos de adsorción con el ion Ni. En la tabla 3.10 se presentan los cálculos establecidos para los dos diferentes tipos de sales utilizadas en los experimentos de adsorción de tipo estático. En esta investigación se utilizaron tiempos de remoción mayores a los antes descritos.

3.9.2 Efecto de la concentración inicial.

La primera etapa de la experimentación de tipo estático con soluciones conteniendo níquel, consistió en una serie de experimentos con concentraciones de 50 a 100 mg de Ni/L de solución. En este caso las pruebas se llevaron a cabo sin ajuste de pH.

En la figura 3.55 se presentan los resultados de remoción de Ni^{2+} por adsorbentes cerámicos granulares basados en titanatos de potasio-almidón y vidrio. Se utilizaron dos concentraciones de Ni en solución diferentes: una con

116mg y la otra con 62mg de Ni/L de solución. La cantidad de remoción de las soluciones Ni^{2+} , fue obtenida dentro de un intervalo de tiempo de 0 a 420 minutos. Estos resultados son muy interesantes debido a que el tiempo de equilibrio es un parámetro muy importante para las aplicaciones del tratamiento de aguas residuales. El porcentaje de remoción para el caso de la solución conteniendo 116 mg/L de solución fue de 83.6% en el intervalo del tiempo total. Para el caso de la solución conteniendo 62 mg de Ni/L de solución, el total del porcentaje de especies de Ni removidas fue de 99.95%. Las constantes de la velocidad de adsorción y de las capacidades, fueron rápidas y altas, respectivamente, comparadas con otros métodos de remoción de contaminantes en soluciones acuosas.

Pb(NO ₃) ₂		
Peso Atómico del Pb=207.19		
Masa del Pb(NO ₃) ₂ =331.2	% de Pb=0.62 a la concentración de 0.333 g/l de Solución	
Pb	g/L	Moles
207	0.096	4.64x10 ⁻⁴
207	0.333	1.6x10 ⁻³
207	0.5	2.42x10 ⁻³
207	1	4.8x10 ⁻³
Ni(SO ₂)•6H ₂ O		
Peso Atómico del Ni=58.7		
Masa del Ni(SO ₂)•6H ₂ O =290.7	% de Ni=0.20 a la concentración de 0.333 g/l de Solución	
Se tienen que adicionar 0.0016 moles de Ni		
Ni	g/L	Moles
58.7	0.100	1.70 x 10 ⁻³
58.7	0.333	5.67 x 10 ⁻³
0.4676 g de Ni(SO ₂)•6H ₂ O = 1.6 x 10 ⁻³ moles de Ni en solución.		

Tabla 3.10. Cálculo del contenido de sales de iones metálicos en solución, aplicadas en los experimentos de adsorción de tipo estático.

En la tabla 2.9 se presentan las cantidades aplicadas en la adsorción de Ni en sistemas con adsorbentes cerámicos granulares.

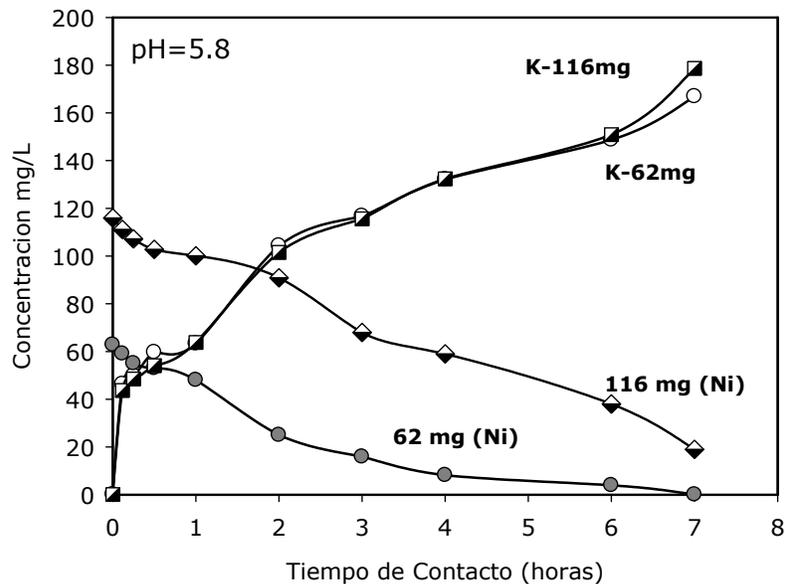


Figura 3.55. Efecto del tiempo de contacto sobre la concentración de Ni y K en sistemas conteniendo 116 y 62 mg de Ni/L de Solución. Los experimentos fueron llevados a cabo en soluciones con un valor de pH de 5.8.

La concentración del K presentó una secuencia de incremento en ambas concentraciones. Para el caso de la solución conteniendo 116 mg de Ni/L de solución, el potasio aumento de 0.1 mg hasta un valor máximo de 166.9 mg/L. Para el caso donde se aplicaron 116 mg/L, la concentración aumentó con el aumento del tiempo de contacto de 0.1 hasta 178 mg/L.

Como resultado de los altos porcentajes de remoción de Pb^{2+} obtenidos en las series experimentales anteriores, se decidió aumentar la concentración de las soluciones, en contenidos de hasta 200mg de Ni/L de solución y variar el rango de pH en un rango de 7 y hasta 8. En la figura 3.56 se presentan los resultados de adsorción para una concentración de 200 mg de Ni/L de solución. Para el ion del adsorbato metálico, el porcentaje de remoción del níquel metálico, es mejorado por la presencia de una superficie mayor de adsorbente, en un valor de pH de 7.5. El rango de pH en el cual la adsorción (por ejemplo) tiene lugar dependerá en cierta medida en factores tales como: el área superficial específica y la concentración del ion metálico. La determinación de la medición de la remoción, a un valor de pH dado, da como resultados valores mayores para la coprecipitación que la medida de la remoción resultante para la adsorción del Ni^{2+} .

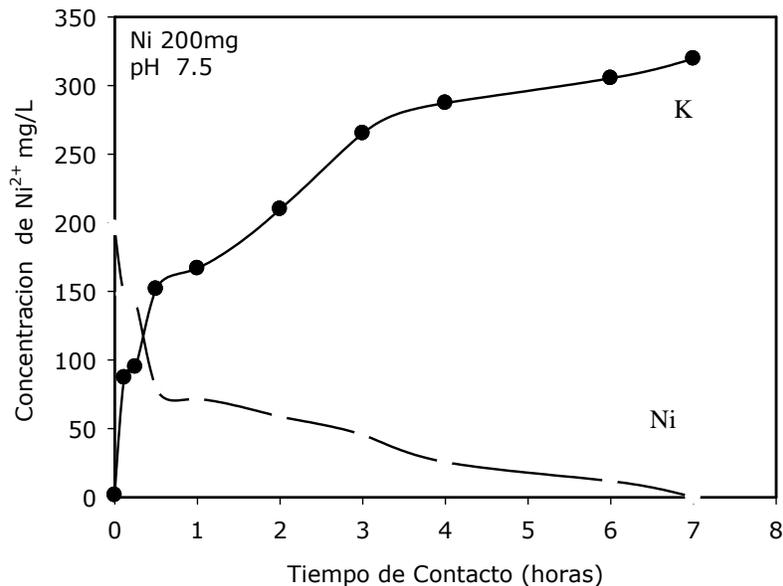


Figura 3.56. Efecto del tiempo de contacto sobre la concentración de Ni y K en sistemas conteniendo 200 mg de Ni/L de solución. Los experimentos fueron llevados a cabo en soluciones con un valor de pH de 7.5.

El porcentaje de remoción en el caso de las soluciones conteniendo 200mg de Ni/L de solución presentó un porcentaje total de remoción máximo de los iones de Ni de 93.94%. El contenido de Ni disminuyó en la solución con el incremento en el tiempo de contacto; la concentración inicial fue de 195 mg/L y la concentración final se presentó en un contenido de 0.12 mg en la concentración final. Para esta concentración el pH_0 fue de 7.5 y el tiempo de contacto de 420 minutos.

El porcentaje de remoción en el caso de las soluciones conteniendo 200mg de Ni/L de solución presentó un porcentaje total de remoción máximo de los iones de Ni de 77.7%. El contenido de Ni disminuyó en la solución con el incremento en el tiempo de contacto; la concentración inicial fue de 215.2 mg/L y la concentración final se presentó en un contenido de 48.1 mg en la concentración final. Para esta concentración el pH_0 fue de 8.0 y el tiempo de contacto de 420 minutos.

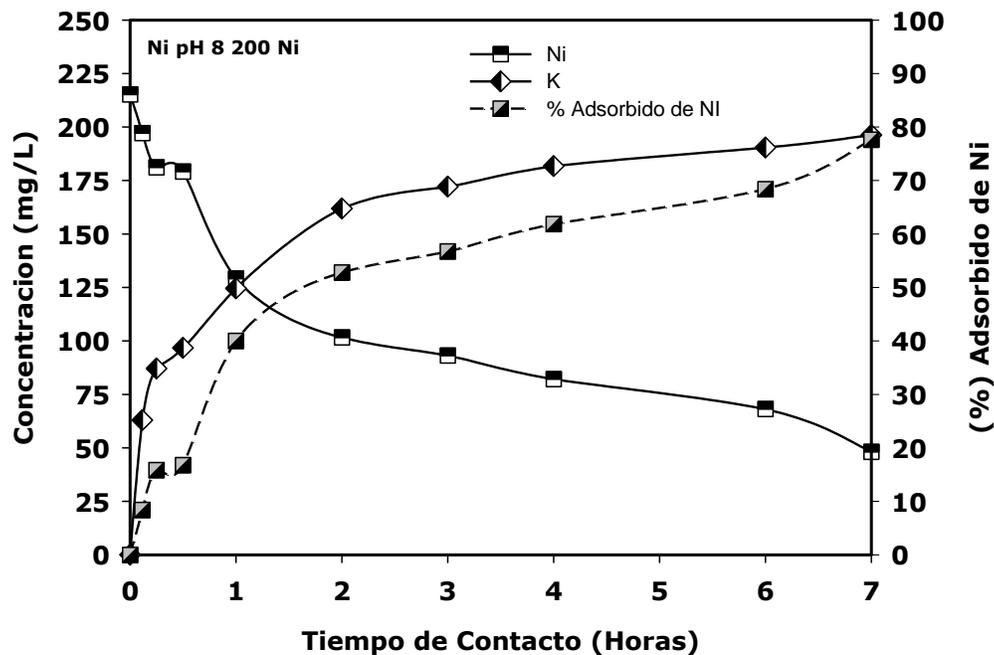


Figura 3.57. Resultados de experimentos estáticos de adsorción de Ni. Efecto del tiempo de contacto sobre la concentración (mg/L) y el efecto del tiempo de contacto Vs. el porcentaje de Ni adsorbido.(%), la concentración inicial de las soluciones aplicada fue de 200 mg de Ni. El pH de los experimentos fue de 8.0.

3.9.3 Concentración inicial del contenido de K en los experimentos estáticos de adsorción de Ni.

En la figura 3.55 se presentan los resultados de concentración de iones de níquel para las concentraciones de 116 y 62 mg de Ni/L de solución. Para la concentración de 116 mg, el contenido de K, aumentó de 0.1 hasta 166.9 mg/L de solución. La concentración del contenido de K, aumento en función del aumento en el tiempo de contacto. Dicho aumento se llevó a cabo en el intervalo determinado de 0 a 420 minutos totales de tiempo de contacto. El pH_0 de las soluciones fue de 5.8.

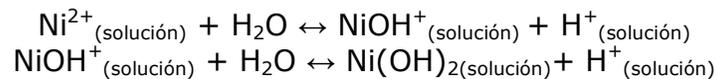
Para las soluciones con concentración de 200mg de Ni/L de solución (figura 3.56), los resultados demostraron un aumento de 0.038 hasta un valor máximo de 319.6, con respecto al aumento en el tiempo de contacto. El Ph_0 de la solución se fijó a un valor de 7.5

Finalmente en las soluciones con concentración de 200mg de Ni/L de solución (figura 3.57), en soluciones con un pH_0 , los resultados mostraron un incremento en la cantidad de K, de 0.03 hasta un valor máximo de 196.3 mg de K/L de solución.

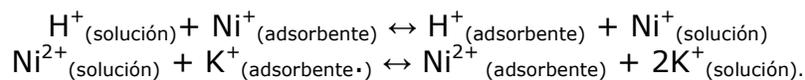
El efecto de la concentración inicial en ambos iones (Ni y K), fue uno de los parámetros importantes estudiados en este trabajo de investigación. Dicho parámetro presentó un efecto pronunciado en la remoción de especies de adsorbato de las soluciones acuosas.

En las figura de la 3.55 a la 3.57, se puede observar claramente que las graficas son similares a las que se tienen para adsorciones tipo monocapa de la superficie del adsorbente por Ni^{2+} , lo cual se puede confirmar con las imágenes correspondientes a las Fotomicrografías MEB de FIB (Figura 3.77). Además, la remoción fue rápida en las etapas iniciales, disminuyendo lentamente, y adquiriendo un máximo en el tiempo de equilibrio, es decir, en el intervalo de tiempo comprendido desde 7 hasta 420 min

Las principales reacciones para los iones de níquel pueden presentarse como sigue.



Y el intercambio iónico del níquel podría ser de la siguiente manera:



3.9.4. Efecto de la dosis de adsorbente.

La cantidad de adsorbente fue de 10 g/L. Las variable tales como: pH, velocidad de agitación, tiempo de contacto, y temperatura se establecieron de acuerdo a las en condiciones fijadas en los experimentos estáticos de adsorción con Pb.

La adsorción de Ni^{2+} sobre los adsorbentes granulares fue investigada sistemáticamente mediante la utilización de parámetros tales como: la concentración inicial del ion Ni^{2+} en solución, la cantidad de adsorbente, pH de una solución sintética con iones de Ni^{2+} .

La cantidad de 10g/L de solución fue suficiente para alcanzar la remoción máxima en el tiempo de contacto de 420 minutos, lo cual sugiere que un aumento en la dosis de adsorbentes no influiría, por lo menos en las concentraciones de Ni^{2+} , aplicadas en estas series experimentales.

3.9.5 Efecto del pH en la adsorción del Ni.

Las figuras de la 3.58 a la 3.60 muestran los resultados del efecto del pH sobre los iones de níquel en los procesos de adsorción. El efecto del cambio del pH, se atribuye al tipo de adsorbente, su comportamiento en la solución y el tipo de iones adsorbidos. En este estudio, los valores de pH óptimos para la remoción de níquel se ubicaron en el rango de 7.5 hasta 8.0 respectivamente.

Por lo tanto, todas las series experimentales, de la sección de experimentos estáticos con Ni^{2+} , se llevaron a cabo utilizando esos valores previamente seleccionados.

El efecto del pH en la adsorción de Ni^{2+} , se estudió en función del tiempo de contacto. En esta serie experimental, se utilizaron dos concentraciones: la primera con 62mg/L y la segunda con 116mg/L. Las condiciones de operación en los experimentos fueron: Las soluciones se ajustaron un valor de $\text{pH}_0=5.8$ (pH sin ajustar), la dosis de adsorbente fue de 10g/L de solución, la velocidad de agitación fue de 120 r.p.m y la temperatura de $23 \pm 2^\circ \text{C}$.

En la figura 3.58 se puede observar el comportamiento de las concentraciones de 62 y 116 mg/L de Ni, respectivamente. Para las soluciones conteniendo 116mg, el comportamiento del pH aumentó de 5.8 y durante todo el rango del tiempo de contacto se ubicó en un intervalo de valores de pH entre 7.4 y 7.5, el porcentaje máximo obtenido correspondió al 99.95%. La cantidad de remoción, se atribuye a que, en este intervalo de pH se lleva a cabo, el mayor intercambio iónico entre las especies involucradas. Con respecto a la concentración de 62 mg de Ni/L de solución, el comportamiento del pH aumentó desde el inicio del experimento, el pH aumentó de manera gradual, el pH_0 fue de 5.8 y alcanzó un valor de pH de 10.6, al final de la adsorción. La remoción máxima obtenida a esta concentración fue de 83.6%. En este experimento se consideró que la cantidad de especies de NiOH^- fueron mayores en todos los intervalos de tiempo evaluados, provocando una adsorción insuficiente, en el tiempo total de 420 minutos.

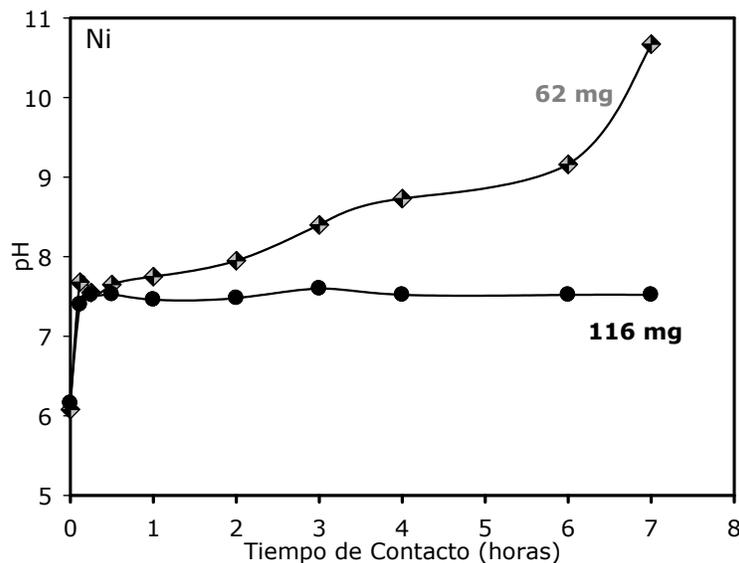


Figura 3.58. Resultados del tiempo de contacto vs el comportamiento del pH en soluciones conteniendo 62 y 116mg de Ni, respectivamente. Los experimentos fueron llevados a cabo en soluciones con un valor de pH_0 de 5.8.

Los resultados de la remoción de Ni^{2+} , fueron significativos para todos los valores de pH, y encontraron un máximo a un valor de pH de 8.0. Algunos autores, han reportado una remoción máxima de alrededor de valores de pH de 8.0 a 9.0 (Weng, 2002 y Stumm, 1989). El rango del pH, en el cual, el Ni^{2+} es removido por adsorción, en este estudio fue de 7.0-8.0 estos valores fueron similares a los obtenidos, en un trabajo de Kadirvelu et al, 2002, de adsorción de Ni^{2+} en Hematita.

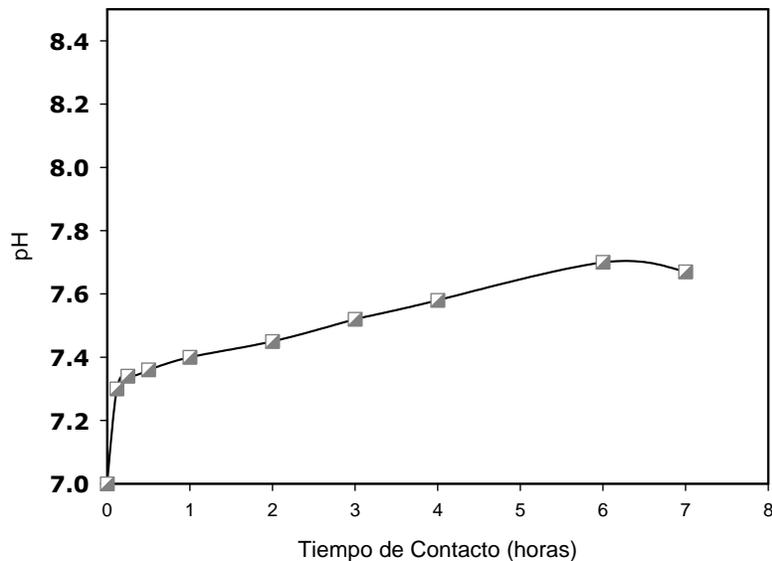


Figura 3.59. Resultados del efecto del tiempo de contacto sobre el comportamiento del pH, en soluciones conteniendo 200 mg de Ni/L de solución con un $\text{pH}_0=7.0$.

De los resultados obtenidos en soluciones conteniendo iones de níquel y a un pH_0 de 5.8, la siguiente serie experimental se llevó a cabo con soluciones con valores de pH de 7, 7.5 y 8.0. Los experimentos se llevaron a cabo en soluciones con una concentración inicial de 200mg/L de solución. En la figura 3.59 se presenta el comportamiento de $\text{pH}_0=7.0$, se observó que el valor del pH se mantuvo en un rango de valores entre 7.3 y hasta 7.65. Del comportamiento del pH observado se llevaron experimentos a un pH_0 de 7, 7.5 y 8.

Los mejores resultados de adsorción se obtuvieron, en soluciones con concentración inicial de 200 mg de Ni y un valor de $\text{pH}_0=7.5$, el porcentaje de remoción obtenido fue de 99.95%. Los resultados se presentan en la figura 3.61.

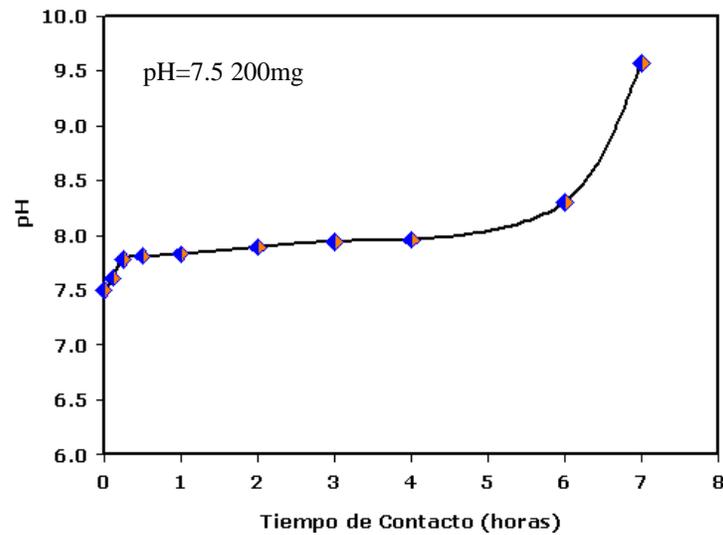


Figura 3.60. Efecto del tiempo de contacto sobre una solución con 200mg de Ni/L de solución, con un $pH_0=7.5$. En sistemas con adsorbentes cerámicos granulares.

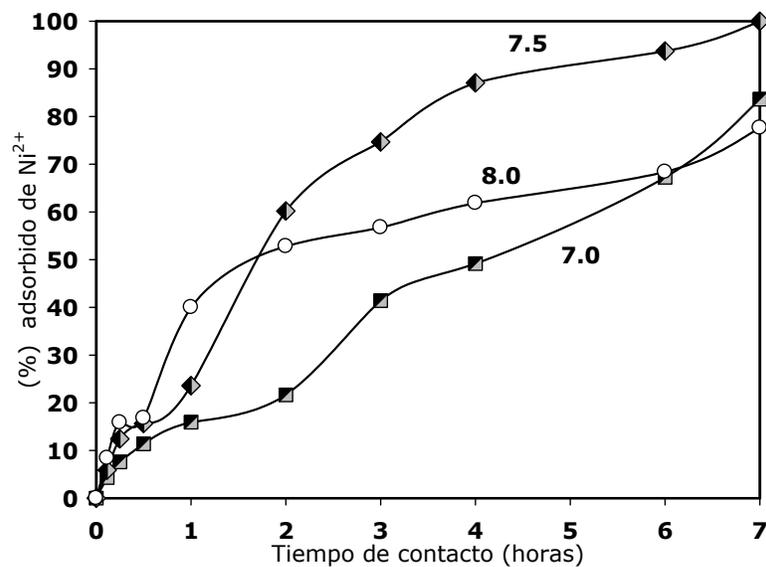
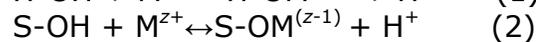


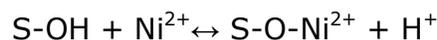
Figura 3.61. Efecto del pH sobre la concentración de Ni^{2+} (%), en experimentos con soluciones ajustadas a dos valores de pH diferentes: 7.0, 7.5 y 8.0. Las soluciones se aplicaron con una concentración inicial de 200 mg de Ni^{2+} .

En la figura 3.61 se presentan los resultados del proceso de adsorción de Ni^{2+} expresados en porcentaje de Ni^{2+} adsorbido, sobre el tiempo de contacto, para experimentos realizados con 200mg de Ni^{2+} /L de solución. Las soluciones se ajustaron a tres diferentes valores de pH; 7.0, 7.5 y 8.0. Los resultados mostraron que las mayores efectividades de remoción de especies de Ni^{2+} conteniendo 200 mg de Ni/L de solución se llevan a cabo a un valor de pH de 7.5, en un periodo de tiempo de contacto máximo de 7 horas.

De acuerdo al diagrama de especiación de níquel (figura 3.63) es claro que la forma de Ni^{2+} , es el único estado de oxidación importante en la química acuosa del níquel en adsorciones con valores de pH mayores a 8.0, donde esta especie se presenta de manera prominente. La especies probables en este rango podrían presentarse como $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (Stumm, 1989). Como se había estimado, la superficie protonada, favorece la remoción del Ni^{2+} de las soluciones acuosas y se considera que podría adquirir un máximo en el rango de pH de 7.5. Las siguientes reacciones de hidrólisis y adsorción se espera se presenten en la interfase de la solución sólida.



De los datos experimentales es claro que la remoción de Ni^{2+} aumenta lentamente y adquiere un máximo en un periodo de tiempo de 420 minutos. El consumo del níquel es rápido en las etapas iniciales, y en las etapas finales llega a ser constante. Los iones metálicos compiten con los protones para sitios superficiales (Stumm, 1989)



Se estudió la influencia del pH en la adsorción de Ni^{2+} por el tetratitanato de potasio. Los resultados obtenidos confirmaron que al pH_0 de 7.5 en soluciones con 200 mg de Pb^{2+} alcanzaron un valor de remoción de ion es mayor a 99.93%

3.9.6. Mecanismo de adsorción de níquel.

El mecanismo de adsorción del Ni^{2+} por adsorbentes cerámicos granulares, se determinó mediante el estudio del efecto del pH en las soluciones, sobre los adsorbentes en el proceso de remoción iónica. Para las concentraciones iniciales de Ni^{2+} , el valor del pH final fue más alto que el del pH inicial, dicho valor disminuyó, cuando la concentración metálica aumentó. Esto pudo haberse debido a la liberación de iones de H^+ de la superficie de adsorbente, lo cual puede asociarse a un mecanismo de adsorción por intercambio iónico (Kadirvelu et al., 2000a).

La remoción del níquel por adsorbentes granulares aumentó con el incremento del pH de 7.0 a 7.5, donde se observó la máxima adsorción. Esto podría ser una consecuencia de la hidrólisis parcial de los iones metálicos, como resultado

de la formación de NiOH^+ y M(OH)_2 (Zoubolis y Kydros, 1993; Singh y Rawat, 1997). El M(OH)_2 puede haberse adsorbido en contenidos mayores, en comparación con el MOH^+ , en el adsorbente. La baja solubilidad de las especies iónicas metálicas hidrolizadas, podría ser otra de las razones para la máxima adsorción en el rango del pH antes mencionado. En un rango de pH ácido, los iones metálicos deben presentarse predominantemente como M^{2+} (según el diagrama de especiación de Níquel, figura 3.63): en un pH acidificado habría competencia entre los iones H^+ y M^{2+} , para la adsorción en los sitios intercambiables iónicamente del adsorbente, guiando a una disminución en la remoción de los iones metálicos, como lo han reportado algunos autores (Corapcioglu and Huang, 1987; Kadirvelu et al., 2000a). Uno de los métodos convencionales de remoción de metales en agua, es la precipitación de metales como hidróxidos utilizando álcalis. Este método sufre de algunas limitaciones por ejemplo: que los metales no pueden ser removidos completamente, debido a la solubilidad de los hidróxidos metálicos. Se investigó, el efecto del pH inicial en la remoción de iones metálicos con la finalidad de encontrar el pH óptimo, en el cual ocurre la precipitación de hidróxidos metálicos. El aumento del pH inicial en la remoción de iones metálicos, sugiere que cuando la adsorción se lleva a $\text{pH}=8$ para Ni^{2+} , el proceso ocurre dentro del límite del pH de precipitación y por ende ambos eventos, adsorción y precipitación son los mecanismos de la remoción de los iones metálicos.

En la figura 3.62 se presenta una fotografía digital de los gránulos del adsorbente aplicados en la adsorción de especies de Ni, se observa un tono ligeramente verde, el cual corresponde a las especies de níquel, sobre la superficie externa de los adsorbentes.



Figura 3.62 Fotografía Digital de los adsorbentes saturados en los experimentos de adsorción de Ni. El tiempo de contacto fue de 7 horas. Experimento de tipo estático.

La adsorción de metales pesados es un proceso dependiente del pH. La ausencia de reactivos para completar la hidrólisis y precipitación de los iones

metálicos, puede verse afectada por la concentración y formación de especies metálicas solubles. La precipitación de Ni^{2+} ocurre a un pH básico, lo cual también depende de la concentración de iones metálicos en el medio.

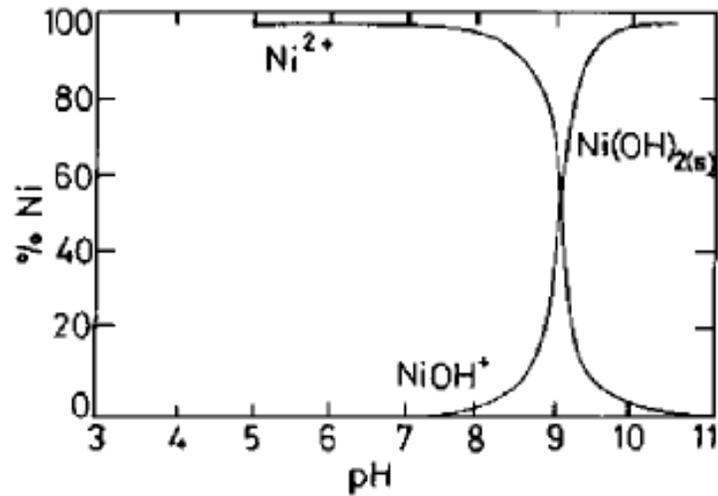


Figura 3.63 .Diagrama de especiación para el Ni^{2+} , NiOH^+ y $\text{Ni(OH)}_{2(s)}$ en soluciones acuosas.

3.10 Experimentos de adsorción en columnas.

Las operaciones de remoción en columnas, tienen su mayor aplicación en el tratamiento de residuos contaminantes, por ejemplo, en plantas de energía nuclear, de refrigerantes y de sistemas auxiliares (agua mezclada con combustibles), así como en el tratamiento de residuos de líquidos radiactivos. Las descripciones de este tipo de sistemas pueden encontrarse en las referencias de Zhao y Duncan, 1998; Kadirvelu et al, 2002.

Los sistemas en columnas pueden configurarse en sistemas de operación en camas sencillas (con columnas separadas para el intercambio de aniones y cationes) ó en sistemas de camas mezcladas, en los cuales los medios aniónicos o catiónicos, se mezclan juntos en proporciones determinadas, las cuales resultan apropiadas para cada aplicación específica (regularmente en porciones iguales).

Las operaciones en columna se consideran como un proceso semi-continuo. Cuando el medio en la columna llega a consumirse, ésta se remueve del servicio y se substituye con un medio nuevo. En la operación en columna, la determinación del inicio del desgaste del medio, se basa usualmente en la ruptura iónica, la cual es el punto en el cual la concentración de salida de las especies iónicas empieza a disminuir para aumentar considerablemente a algunos niveles predeterminados.

Si no se desea experimentar interrupciones en el proceso de sustitución de los medios de intercambio de iones, se recomienda conectar en paralelo columnas múltiples. Mientras una está en funcionamiento, la otra se llena con un medio nuevo o, después se rellena, o permanece en un estatus de tiempo de espera. La frecuencia de tales cambios del medio adsorbente se gobierna por la capacidad del medio, en relación con la fuerza iónica y el flujo del líquido a tratar.

La capacidad del sistema se evalúa frecuentemente en volúmenes de cama, los cuales son la relación del líquido tratado en función al volumen de la cama del intercambiador de iones.

El medio de adsorción o de intercambio iónico, va contenido adentro de la columna, con un sistema de distribución de flujo, para permitir que el líquido percole, a través de la cama del medio a una velocidad de flujo específica. Los arreglos en forma de mallas de retención, previenen que el medio escape.

La figura 3.64 muestra cómo va ocurriendo la adsorción. En dicha ilustración se ve que al inicio, toda la cama resulta totalmente efectiva, y a medida que pasa el tiempo, parte del sólido se satura y no retiene más compuesto, por lo que la alimentación nueva tiene que pasar más adelante para que la adsorción pueda ocurrir. Es lógico pensar que el sólido más cercano a la entrada del fluido sea el primero que se satura, mientras que al más alejado le ocurre lo contrario, es por esto que la frontera entre la cama saturada y la no saturada (L_{sat}) pareciera moverse. Dicho frente es en realidad toda una región llamada *zona de adsorción*. Una longitud asociada con este término, denominada como la *longitud de la cama sin usar* y abreviada

LUB por sus siglas en inglés, se muestra en el mismo dibujo y es el frente que avanza.

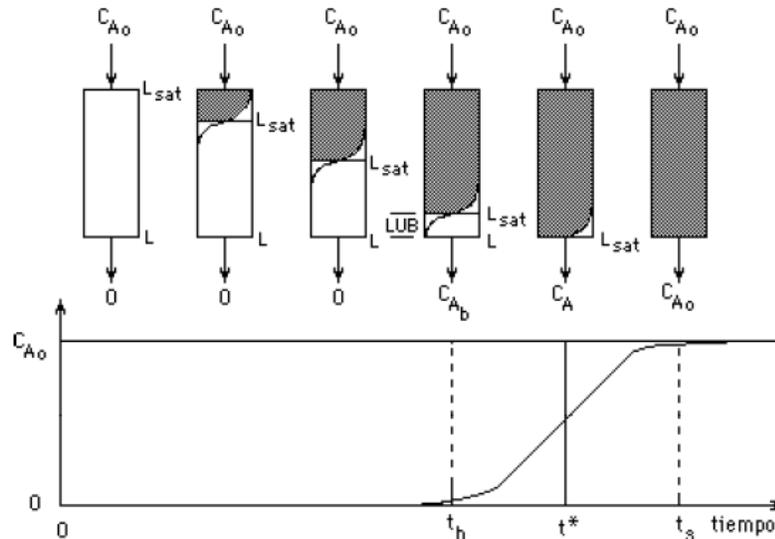


Figura 3.64. Esquema representativo del avance del frente o zona de adsorción, en donde la región sombreada representa al sólido ya saturado, el sombreado intermedio indica una saturación parcial y la zona blanca muestra que no se ha adsorbido nada en dicho lugar.

El tiempo que se requiere para saturar la cama es una función de tres parámetros: la capacidad adsorbente, el flujo del fluido y la concentración del adsorbato en el fluido.

El tiempo del punto de quiebre (t_b) es el tiempo en el que empieza a detectarse que la cama se está agotando, en su capacidad adsorbente

En los últimos años, se ha tendido, a la utilización de procedimientos en flujo, ya que proporcionan una mejor representación del transporte de solutos en condiciones de campo.

Antes de realizar la experimentación de adsorción en columna, es necesario determinar los coeficientes de adsorción, en sistemas estáticos, para los elementos estudiados en las diferentes aguas, con el objetivo de diseñar las condiciones de operación apropiadas.

Las condiciones de operación en los experimentos de adsorción dinámicas en columnas para soluciones acuosas con plomo se resumen en la tabla 3.11.

Propiedad/Característica	Medio inorgánico
Tamaño de partícula	0.25-3 mm.
Volumen de la Columna	175 ml.
Volumen ocupado por el adsorbente	53 ml
Densidad	3.1
Peso del adsorbente	169.6 g
Volumen de la solución en la zona ocupada por el adsorbente	35 ml.
Tipo de intercambio iónico	catiónico
pH	3.5, 5.5, 5.8
Velocidad de elusión	2.33 ml/min.=140mL/H
Contenido de agua después del drenado	40-50%
Concentración inicial de Pb ²⁺ en solución	≈150, 330 mg/L

Tabla 3.11. Condiciones de operación de experimentos de adsorción de Pb²⁺ en columnas con adsorbentes cerámicos granulares.

Además de los procedimientos de tipo estático, mediante los cuales se obtienen las isotermas de adsorción una vez alcanzado el equilibrio, Beltrán et al, 1995, determinaron que es posible realizar estudios de procesos de adsorción mediante experimentos en columna en condiciones reales de flujo (situación de no-equilibrio), que se asemejan más a las condiciones de la zona no saturada. Los flujos utilizados en dichos experimentos fueron del orden desde 70(mm/h), en una columna de 25 cm de diámetro). También atribuyeron que la baja porosidad de las camas restringe su utilización como capas finas, usualmente como un pre-recubrimiento en un medio filtrante.

3.10.1 Resultados de los experimentos dinámicos de Pb²⁺ en columnas de adsorción.

Para comparar la eficiencia de adsorción de Pb²⁺ con adsorbentes cerámicos granulares entre sistemas dinámicos y estáticos, se realizaron experimentos con flujos dinámicos de adsorbato. Los adsorbatos utilizados en estos experimentos se prepararon con 160 mg de Pb(NO₃)₂/L de solución, que corresponden a una concentración de 100mg de Pb/L de solución. El flujo del adsorbato, se fijó en 140 ml por hora. La dosis de adsorbente ocupó un volumen de 53 ml. El tamaño promedio de los gránulos de adsorbente fue desde 0.2 hasta 3mm, a temperatura ambiente.

Los resultados preliminares de los experimentos dinámicos se presentan en la gráfica de la figura 3.65. La muestra correspondiente al tiempo 0 obtuvo un valor de 150.3mg de Pb/L de solución. La muestra 2 se monitoreó después de 1 hora de haber pasado solución conteniendo el adsorbato. El valor en la muestra 2 fue de 23.8mg de Pb/L de solución, las muestras 2 y 3 se colectaron con un intervalo de 1 hora de diferencia. Los valores fueron 22.1 y 26.1mg Pb/L de solución, respectivamente. La muestra 4 se colectó al día posterior,

después de haber pasado solución durante una hora, su valor fue de 14.7mg de Pb/L de solución. La remoción final de Pb fue de 87.9 %. A diferencia del experimento con Pb de pH inicial sin ajustar (5.5), la diferencia en % de remoción fue 11.8, mejor es el experimento con pH inicial de 5.5 (Figura 3.66).

En las figuras 3.65 y 3.68 y las tablas 3.12 y 3.13 se muestra la cantidad de plomo retenida después del tratamiento de adsorción para las soluciones acuosas a dos niveles de pH en este estudio.

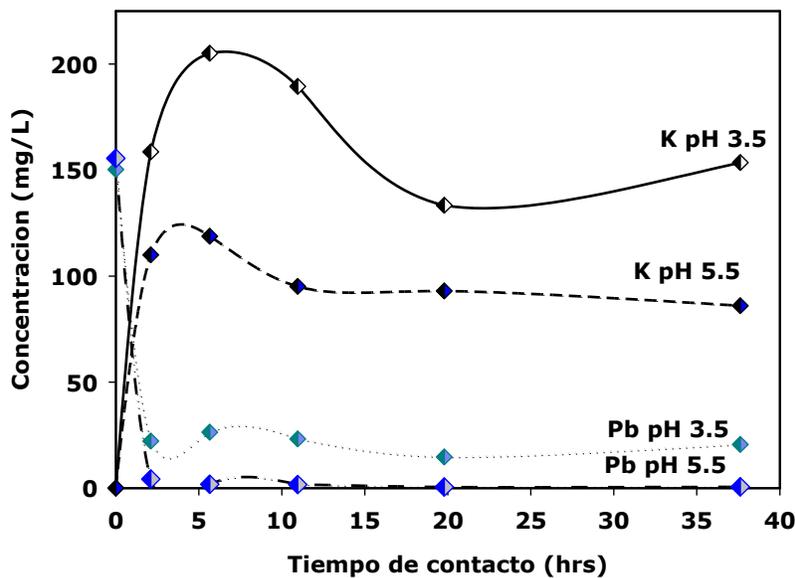


Figura 3.65. Resultados del tiempo de paso de solución a través una columna. Las soluciones se aplicaron con dos diferentes pHs 3.5 y 5.5. La concentración inicial de las soluciones de Pb fue de 150 mg de Pb/L.

El nitrato de plomo utilizado en las pruebas de adsorción (Aldrich, 99 % de pureza) fue una solución acuosa con una concentración de 155 mg/L, usando agua destilada y pH₀ 5.6. Esta solución, No. 1, se usó en pruebas de adsorción directa. Adicionalmente se preparó una solución 2, mezclando la 1 con ácido nítrico (1M) para obtener un pH₀ 3.5. Ambas soluciones se utilizaron para investigar la influencia del pH sobre la efectividad y mecanismo de remoción de Pb²⁺ de soluciones ácidas, comúnmente producidas como residuos industriales (Dean et al., 1972).

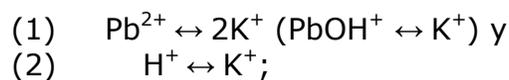
Los datos de análisis por ICP (Tabla 3.12) demostraron que, el adsorbente desarrollado obtuvo una alta efectividad de remoción de iones de Pb²⁺ de la solución ligeramente ácida (pH₀ 5.5). Después de pasar la solución 1 a través de la columna de adsorción, la concentración de plomo disminuyó hasta 0.5-0.6 mg/L, cumpliendo los requerimientos de la Norma NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAP 1997) para el agua de ríos (1.0 mg/L). La mayor efectividad de remoción de Pb²⁺, se observó después de tres horas de contacto, posteriormente el tiempo de saturación no influyó en la efectividad de

remoción de plomo. Sin embargo, para la solución 2 (pH₀ 3.5), la concentración remanente de Pb²⁺ fue relativamente mayor aunque disminuyó hasta 14-23 mg/L.

Adsorbente	Óxido (% Peso)			
	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	PbO
Antes del contacto con la solución acuosa de Pb	9.8 ± 2.2	15.5 ± 3.2	73.8 ± 1.9	0
Después del contacto con la solución acuosa de Pb (pH ₀ 5.5)	3.8 ± 0.9	13.0 ± 2.2	64.5 ± 7.9	10.8 ± 4.6

Tabla 3.12. Composición química (en % en peso) del adsorbente. Resultados de análisis en ocho áreas diferentes

Por otro lado, durante la remoción de plomo, ambas soluciones eluidas (purificadas) mostraron un alto contenido de K, cuya concentración cambió durante el tiempo de saturación del adsorbente (Figura 3.65). En las primeras diez horas, el contenido de K aumentó de 0.07 a 118 mg/L (solución 1) y 205 mg/L (solución 2) y posteriormente disminuyó entre 86 y 93 mg/L (pH₀ 5.6) y entre 133 y 143 mg/L (pH₀ 3.5). La concentración de K en la solución eluida es mayor para la solución 1, relativa a la solución 2, lo que se explica por la presencia de dos procesos paralelos de intercambio iónico:



Al reducirse el pH, la velocidad del segundo proceso aumenta intensamente, predominando sobre el primero. Con el incremento del contenido de K se incrementó el pH de la solución eluida hasta 10.6 (solución 1) y hasta 11.3 (solución 2), (figura 3.66). Es importante mencionar que el valor máximo de pH se observó en las primeras muestras recolectadas y disminuyó gradualmente (solución 1) o se estabilizó (solución 2). La velocidad de elusión conservó su valor inicial durante 15 horas de contacto, en condiciones de presión hidrostática constante, y después disminuyó gradualmente de 140 a 100 cm³/h (38 horas de contacto, figura 3.67).

En la tabla 3.13 se presentan las variables del proceso de adsorción con soluciones conteniendo 155 mg de Pb/L de solución. Todos los experimentos en las columnas se realizaron de manera similar con respecto al tiempo, pH y velocidad previamente determinados.

Volumen pasado antes de coleccionar 100 ml.	Dt, (horas)	T (horas)	K(mg/L)	Pb(mg/L)	pH
0 ml		0	0.065	155.55	5.54
250	1.78	1.78			
100	0.33	2.11	532.2	1.78	10.4
450	3.21	5.33			
100	0.33	5.66	118.78	4.28	10.6
650	4.64	10.30			
100	0.33	10.63	77.03	1.44	10.0
100	0.33	10.96	95.17	1.67	10.5
850	8.50	19.46			
100	0.33	19.79	86.91	0.512	10.3
1050 60ml/h	17.5	37.29			
100	0.33	37.62	93.19	0.613	9.5

Tabla 3.13. Variables experimentales en las columnas de remoción de plomo en soluciones acuosas conteniendo 155mg de Pb^{2+} /L de solución.

El comportamiento del pH en soluciones con Pb, mostró que en el experimento dinámico con pH de 3.5 se registraron valores mayores después de la primera hora de muestreo, que en el experimento dinámico con pH inicial de 5.5, esto puede deberse a una capacidad de adsorción menor en soluciones con pH menor a 5.5 inducida por la formación de mayor precipitación de compuestos de tipo hidróxido en la etapa inicial del experimento y por ende un menor actividad entre las interacciones superficiales del adsorbente y los iones de plomo en solución. En la figura 3.66 se presenta una comparación en la medición de pH de los experimentos dinámicos con plomo realizados en esta etapa.

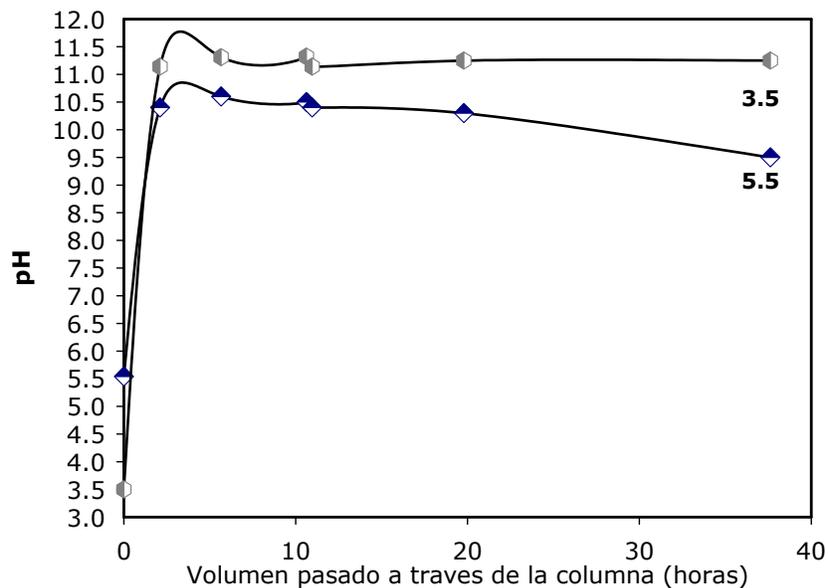


Figura 3.66. Efecto del volumen pasado a través de la columna sobre el pH en experimentos de adsorción de Pb por adsorbentes cerámicos granulares. La concentración inicial fue de 155 mg de Pb^{2+} /L de solución y el pH inicial de fue de 5.5 y 3.5 respectivamente.

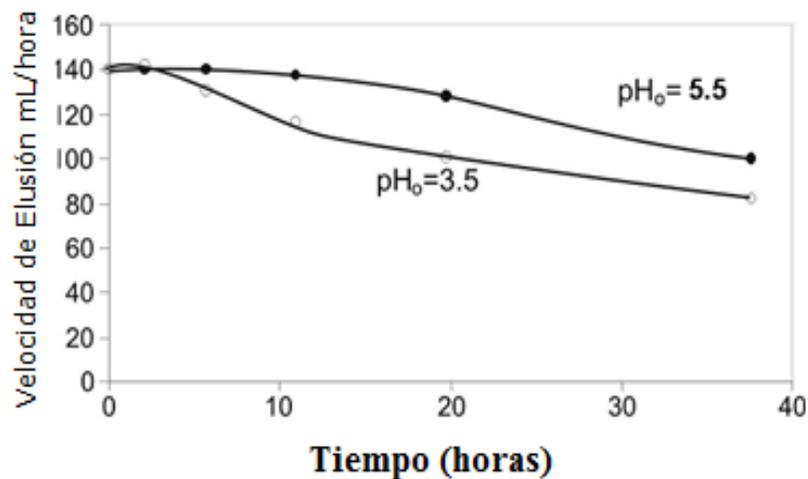


Figura 3.67. Influencia del tiempo de paso por la columna sobre la velocidad de elusión, en soluciones con dos diferentes pHs: 3.5 y 5.5.

El comportamiento del pH en soluciones con Pb, mostró que en el experimento dinámico con pH de 3.5 se registraron valores mayores después de la primera hora de muestreo, que en el experimento dinámico con pH inicial de 5.5, esto puede deberse a una capacidad de adsorción menor en soluciones con pH

menor a 5.5 inducida por la precipitación de compuestos de tipo hidróxido en la etapa inicial del experimento y por ende un menor actividad entre las interacciones superficiales del adsorbente y los iones de plomo en solución.

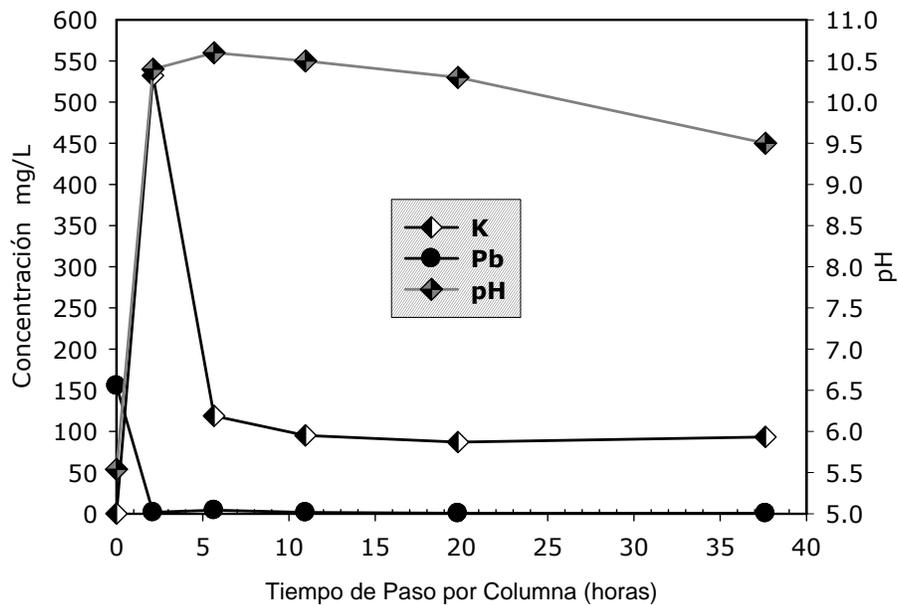


Figura 3.68. Resultados del tiempo de paso de solución a través una columna sobre soluciones con dos diferentes pHs 3.5 y 5.5 y efecto del tiempo de paso de solución en función de la concentración (mg/g) de soluciones de Pb^{2+} . La concentración inicial fue de 150mg de Pb/L.

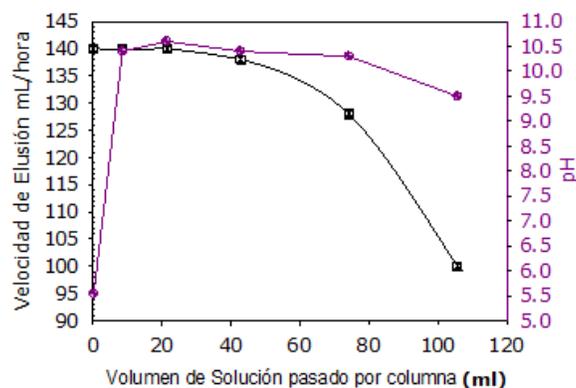


Figura 3.69. Resultados del volumen de solución pasado a través de una columna sobre las soluciones con un pH de 5.5 y efecto del tiempo de paso de solución en función de la velocidad de elución (mL/h) de soluciones de Pb^{2+} . La concentración inicial fue de 150mg de Pb/L.

En la figura 3.70 se presenta una grafica del volumen pasado por la columna (ml) vs velocidad de filtración (ml/H). Se puede observar que la velocidad de filtrado en los experimentos de adsorción dinámicos con 150mg de Pb/L permanece constante durante la primera etapa casi hasta el 50% del paso del

volumen de solución total, la velocidad disminuye en el último cuarto del experimento, esto puede deberse a la saturación de sitios de adsorción disponibles en el adsorbente.

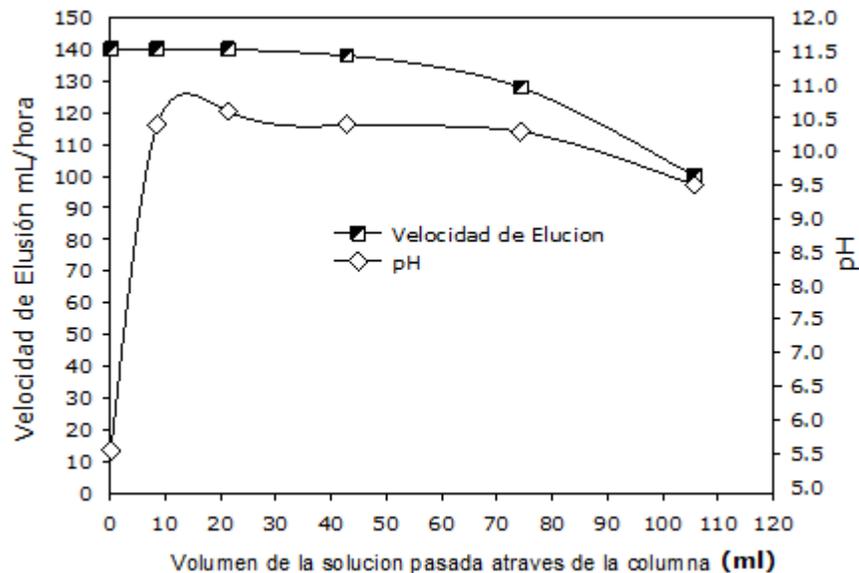


Figura 3.70. Influencia del tiempo de contacto sobre la concentración de Pb y pH en la solución eluída purificada. Los experimentos se realizaron a un $pH_0=5.5$. La concentración inicial fue de: $K= .065$, $Pb= 150.55$ mg/L.

Los resultados de MEB demostraron que la saturación del adsorbente, provoca un cambio en la morfología de los cristales de titanato de potasio; su diámetro aumentó de 0.8-2.0 a 2.0-4.0 μm (figura 3.81). También se considero que disminuyó el diámetro de los poros de transporte, el área superficial específica presentó valores desde 1.65 m^2/g y hasta 1.82 m^2/g (figura 3.71). En la estructura del adsorbente también se observaron inclusiones de otra fase en forma de partículas blancas; el análisis puntual por EDS presentó la siguiente composición química: 28.1 ± 6.5 % TiO_2 , 14.5 ± 5.1 % K_2O , 4.5 ± 0.6 (% en peso) SiO_2 , 47.8 ± 3.1 % PbO . Por otro lado, el análisis de EDS reveló que los cristales del adsorbente también presentaron Pb : 78.1 ± 2.5 % TiO_2 , 17.7 ± 2.1 % K_2O , 3.5 ± 0.5 % SiO_2 , 1.8 ± 0.3 % PbO . La composición química general del adsorbente antes y después de filtración de la solución 1, se presenta en el apartado de MEB.

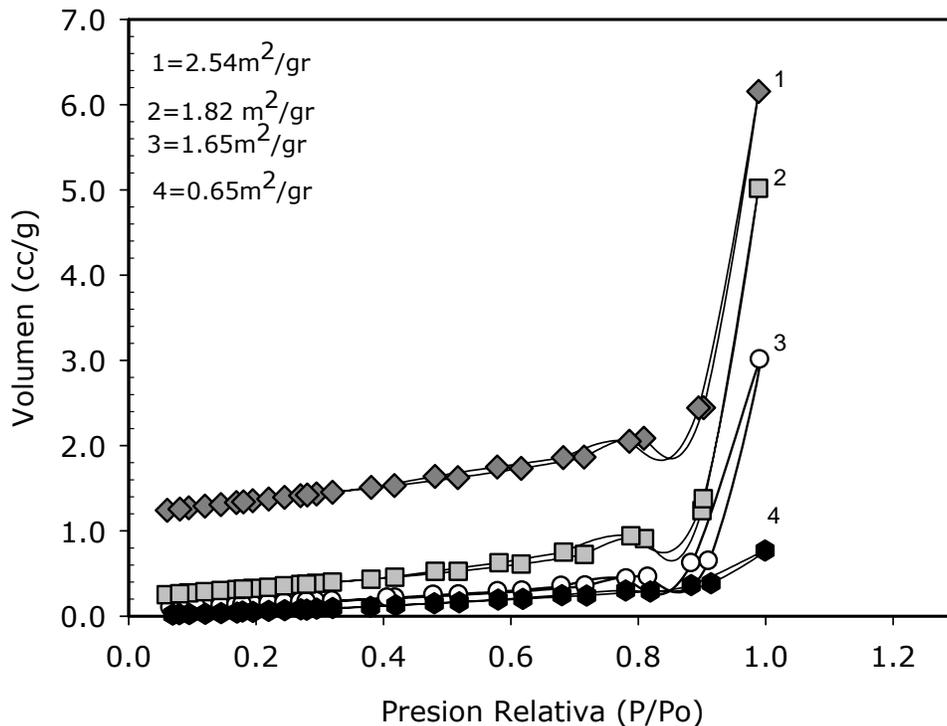


Figura 3.71. Resultados de la medición de área superficial específica para muestras de experimentos dinámicos con Pb: 1) adsorbentes granulares basados en 50% PTP-vidrio pyrex-50% almidón de papa sin mezclar con soluciones con Pb, 2), 3) y 4) mismos adsorbentes extraídos de la columna de adsorción con soluciones de Pb, de las partes superior, intermedia e inferior, respectivamente.

El adsorbente utilizado por 40 horas y posteriormente sinterizado (1100°C , 1 h) mostró una estructura formada por cristales de forma acicular (agujas), similares a la estructura previa a la sinterización (Figs. 3.77a y 3.77b). El patrón DRX (Figura 3.72) mostró que la fase cristalina principal observada antes y después de las pruebas de adsorción fue el tetratitanato de potasio dopado con SiO_2 (estructura de hexatitanato de potasio). Sin embargo, la muestra tratada térmicamente a 1100°C mostró reflexiones pequeñas de titanato de plomo con número de carta ICDD:78-0298.

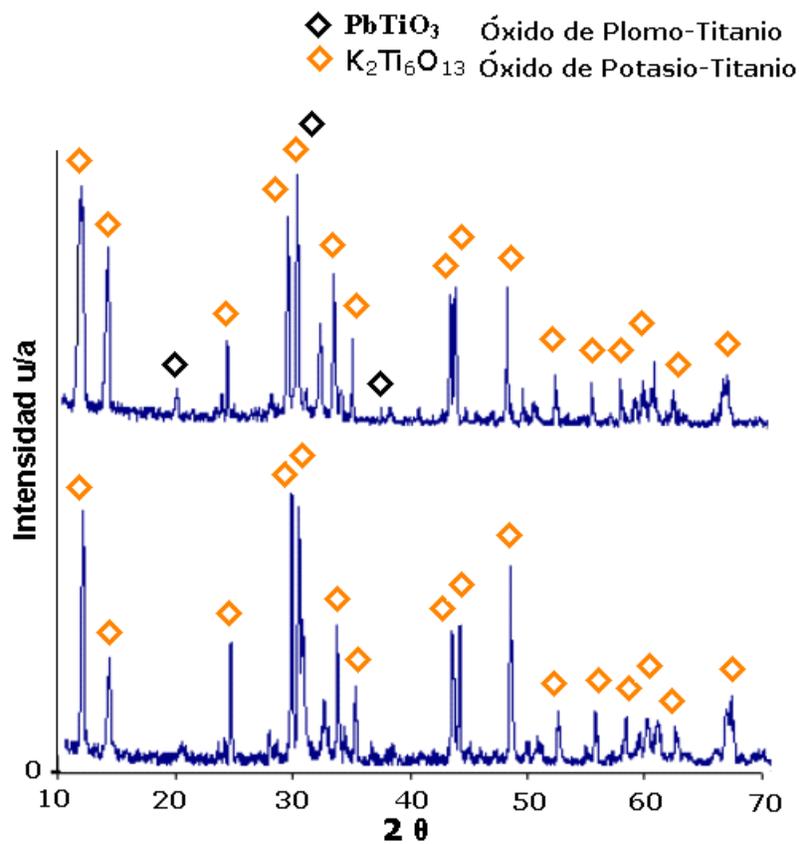


Figura 3.72. Patrones de DRX de los adsorbentes saturados en las columnas y después tratados térmicamente (1100°C).

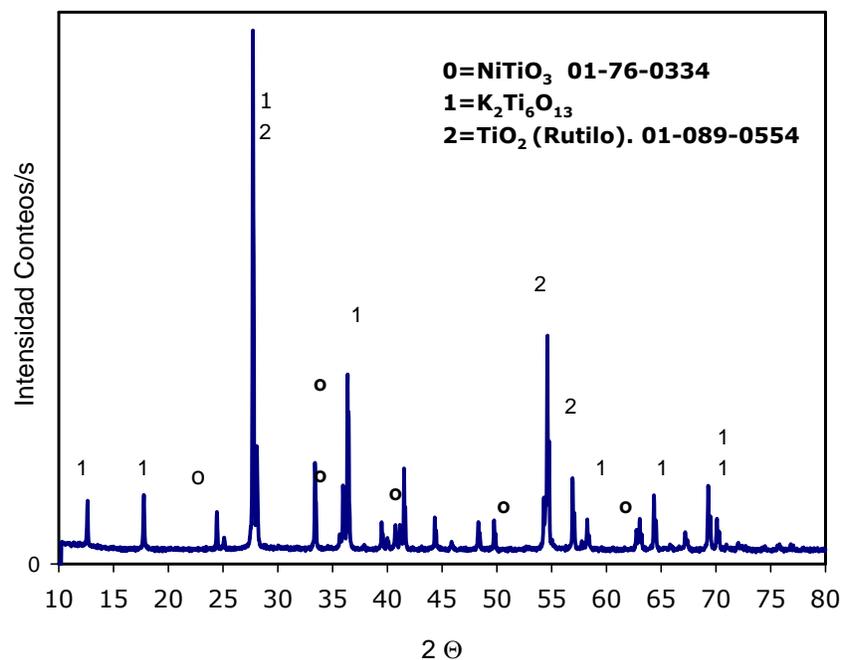


Figura 3.73. Patrones de DRX de los adsorbentes saturados en las columnas y después tratados térmicamente (1100° C).

Es importante notar que los contenidos de PbO en el adsorbente saturado (10.8 ± 4.6 %) y en el cerámico sinterizado con el adsorbente saturado (10.9 ± 3.2 %) son muy similares y la diferencia está dentro del intervalo de error sistemático. Esto confirma que el PbO no se volatilizó durante el procesamiento térmico y por ende no hay riesgos de contaminación ambiental durante la sinterización del material cerámico. Las muestras cerámicas obtenidas presentaron alta resistencia a la compresión, los valores se ubicaron alrededor de 280 ± 22 MPa. (apartado de propiedades mecánicas de este capítulo). El análisis de la solución, obtenida después de las pruebas de resistencia química en medios acuosos (agua a $96^\circ\text{C}/6$ h), mostró contenidos muy bajos de Pb con concentraciones menores a 0.002 %, indicando que el material sinterizado no representa riesgo alguno a la salud humana por efectos de lixiviación.

La adsorción de metales pesados por adsorbentes de tipo inorgánico, esta fuertemente influenciada por el pH del medio. Dicho efecto es el resultado del nivel de la disponibilidad de iones metálicos en su forma adsorbible en solución y a nivel de la activación de grupos funcionales (potenciales centros de adsorción) en la superficie del adsorbente. Se evaluaron ambos efectos por separado, usando dos cationes divalentes y dos presentaciones de polititanatos de potasio, una como forma sintetizada y la otra como sinterizada.

3.10.2 Discusión de los sistemas en columnas.

Los resultados obtenidos confirmaron que el adsorbente basado en tetratitanato de potasio modificado con SiO_2 (con estructura similar al hexatitanato de potasio) promovió la remoción de los iones de plomo de soluciones acuosas. La mayor efectividad de remoción se obtuvo en la solución No.1, ligeramente ácida (pH_0 5.6). Para explicar la acción del adsorbente investigado, se necesita considerar el mecanismo de interacción entre el titanato de potasio modificado y las soluciones que contienen Pb, con diferente pH. Es bien sabido que la especiación química de Pb en soluciones acuosas depende del pH (Dean *et al.* 1972). En soluciones ácidas ($\text{pH} < 5$) los iones de Pb^{2+} predominan; para valores de pH en el rango desde 5 y hasta 6, las soluciones poseen un alto contenido de iones de PbOH^+ , además de Pb^{2+} . En soluciones con $\text{pH} > 6$ se favorece la precipitación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$. El adsorbente investigado posee una alta velocidad de hidrólisis y se transforma a su forma hidratada (Zheng *et al.*, 1998, Nunes *et al.*, 2006), incrementando así el valor del pH y la concentración de los iones K^+ en la solución acuosa. En la primera etapa de interacción del adsorbente con la solución de sales de plomo, pueden apreciarse dos procesos paralelos: la adsorción de los iones de Pb^{2+} y PbOH^+ en la superficie interna de los cristales de titanato de potasio así como la hidrólisis del titanato de potasio. Después de la adsorción de los iones de Pb^{2+} , éstos participan en un proceso de intercambio iónico con los cationes de K^+ ,

que se encuentran localizados entre los canales de los cristales del adsorbente (Figura 3.74).

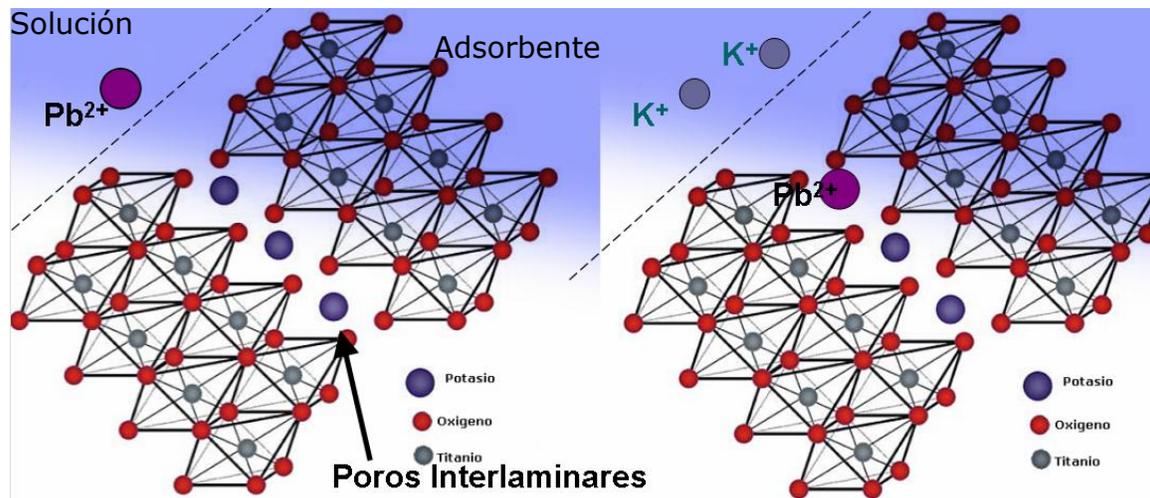


Figura 3.74. Estructuras de los adsorbentes antes y después del proceso de adsorción de Pb^{2+} en soluciones acuosas.

Por otro lado, el incremento del pH de la solución acuosa, favoreció la precipitación de $Pb(OH)_2$ entre los poros de transporte del adsorbente. Durante el proceso de adsorción el contacto del adsorbente con la solución acuosa de Pb, promovió una degradación superficial causada por saturación, transformando la estructura y la morfología de sus cristales. Para tales fenómenos es posible considerar las siguientes causas. La hidrólisis del titanato de potasio dopado con SiO_2 , es mucho más rápida en comparación con el hexatitanato de potasio, debido a que los tetraedros de SiO_2 , que se localizan en lugar de los octaedros de TiO_6 (Figura 3.74), se transforman en silicatos de potasio solubles en agua.

3.11 Experimentos de adsorción de iones metálicos de lodos por adsorbentes basados en polititanatos de potasio (sintetizados)-almidón.

Algunos de los compuestos laminares de titanio (IV), tal como el dióxido de titanio, son difíciles para disolver en agua y muestran propiedades de intercambio iónico en soluciones externas. Sus capacidades de intercambio iónico, son muy grandes, debido a sus superficies laminares externas y a sus cationes intercalados que son química y térmicamente estables. Las aplicaciones de esas propiedades en los titanatos, incluyen remoción e inmovilización y mecanismos protón-catión. El intercambio iónico y el comportamiento térmico de los titanatos dependen de su estructura de red. También se ha estudiado como incrementar la selectividad catiónica, la cinética

de intercalación, y el efecto de la introducción de iones alcalinos, cationes grandes, en el espacio interlamilar.

Considerando lo anterior, se realizaron experimentos de adsorción, en soluciones modeladas de acuerdo a la composición química real de los lodos residuales industriales.

Por la técnica de análisis químicos ICP se analizaron los lodos sintéticos de composición similar a los lodos industriales residuales. Para evaluar la capacidad de remoción de los adsorbentes cerámicos granulares. En sistemas conteniendo diferentes iones metálicos.

El análisis químico semi-cuantitativo de una muestra de lodo industrial real del proceso de niquelado por vía electrolítica dio como resultado la siguiente composición en % en peso: Ni=1,382, Fe=284.9, Cr=15.35, Cu=32.4, Zn=34.1, respectivamente.

Tabla de precipitación en soluciones diluidas.		Radio Iónico (A°)
Ion	pH	
Fe³⁺	2.0	
Al³⁺	4.1	
Cr³⁺	5.3	44
Cu²⁺	5.3	63
Fe²⁺	5.5	
Pb²⁺	6.0	119
Ni²⁺	6.7	69
Cd²⁺	6.7	
Zn²⁺	7.0	74
Hg²⁺	7.3	
Mn²⁺	8.5	67
Co²⁺	6.9	
*O=140, Si=40, K= 138, Ti=64		
Fuente: Dean et al., 1972		

Tabla 3.14. Valores de Precipitación de diferentes iones y radios iónicos para las especies involucradas en los experimentos de adsorción. Dean et al., 1972.

Los adsorbentes aplicados en esta serie experimental, corresponden a polititanatos de potasio mezclados con almidón de papa, sin adiciones de vidrio y sin tratamiento térmico de sinterizado. Únicamente se realizó un tratamiento térmico para garantizar el ligado del almidón a 500° C por 1 hora.

Las dimensiones de los gránulos aplicados fueron de 0.2 a 3mm aproximadamente, que son las dimensiones similares a las de los adsorbentes conformados con vidrio pyrex, con tratamiento de sinterizado. En esta serie experimental se alcanzaron remociones de plomo de hasta 1,382 mg/L de níquel en solución.

Las soluciones sintéticas conteniendo diferentes iones metálicos se mezclaron con los adsorbentes cerámicos granulares. Se aplicó una dosis de 10 g/L. Se realizó únicamente un muestreo después de 30 minutos de tiempo de

contacto, filtrando la solución sintética. La composición inicial de las soluciones, así como la final se muestran en la tabla 3.15. Los valores de remoción de iones metálicos alcanzados en esta serie se ubicaron dentro de las normas que regulan el agua de consumo humano (Norma (P) 127 001 SSA ECOL y NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAP 1997) y agua para ríos.

LADOS	Ion Metálico	Concentración inicial de la solución (mg/L)	Concentración de la solución eluída (mg/L)	Concentración Final de los polvos después de las pruebas de Solubilidad química. Muestra con Tratamiento Térmico	Norma (P) 127 001 SSA ECOL
	Ni	1 382.0	0.17	0.012	2-4
	Fe	284.9	0.049	0.020	0.30(P)
	Cr	15.35	0.056	0.178	0.5-0.75
	Cu	32.4	0.002	0.045	10-15
	Zn	34.1	0.061	0.026	6-9
	Cl	<1	<1	14.80	250(P)
	S	1084	731	-----	-----
	pH	4.5	8.3	7.8	6.5-8.5

Tabla 3.15. Concentraciones de iones metálicos en mg/L. Para las composiciones: inicial y final, en sistemas de remoción con adsorbentes granulares.

3.12 Microscopia Electrónica de Barrido.

3.12.1 Caracterización de los adsorbentes aplicados en el proceso de adsorción.

Las fotomicrografías de la figura (Figura 3.75) mostraron una superficie rugosa generada por el efecto de las especies de Níquel depositadas sobre la superficie del adsorbente. Estas fotomicrografías corresponden a la serie experimental de adsorción de níquel por adsorbentes cerámicos granulares, en

el modo de adsorción estática. La composición elemental del adsorbente se determinó por la técnica de SEM-EDXS. El análisis de de EDS, mostró la presencia de los elementos Ti, K, O, Si y Ni, lo cual se atribuye a la naturaleza de los adsorbentes cerámicos granulares y a las especies de Níquel depositadas sobre la superficie del adsorbente. Por análisis de EDS se determinó la composición química semi-cuantitativa. La composición predominante del adsorbente se muestra en la Tabla 3.17 y 3.18 así como el análisis de EDX para Ni.

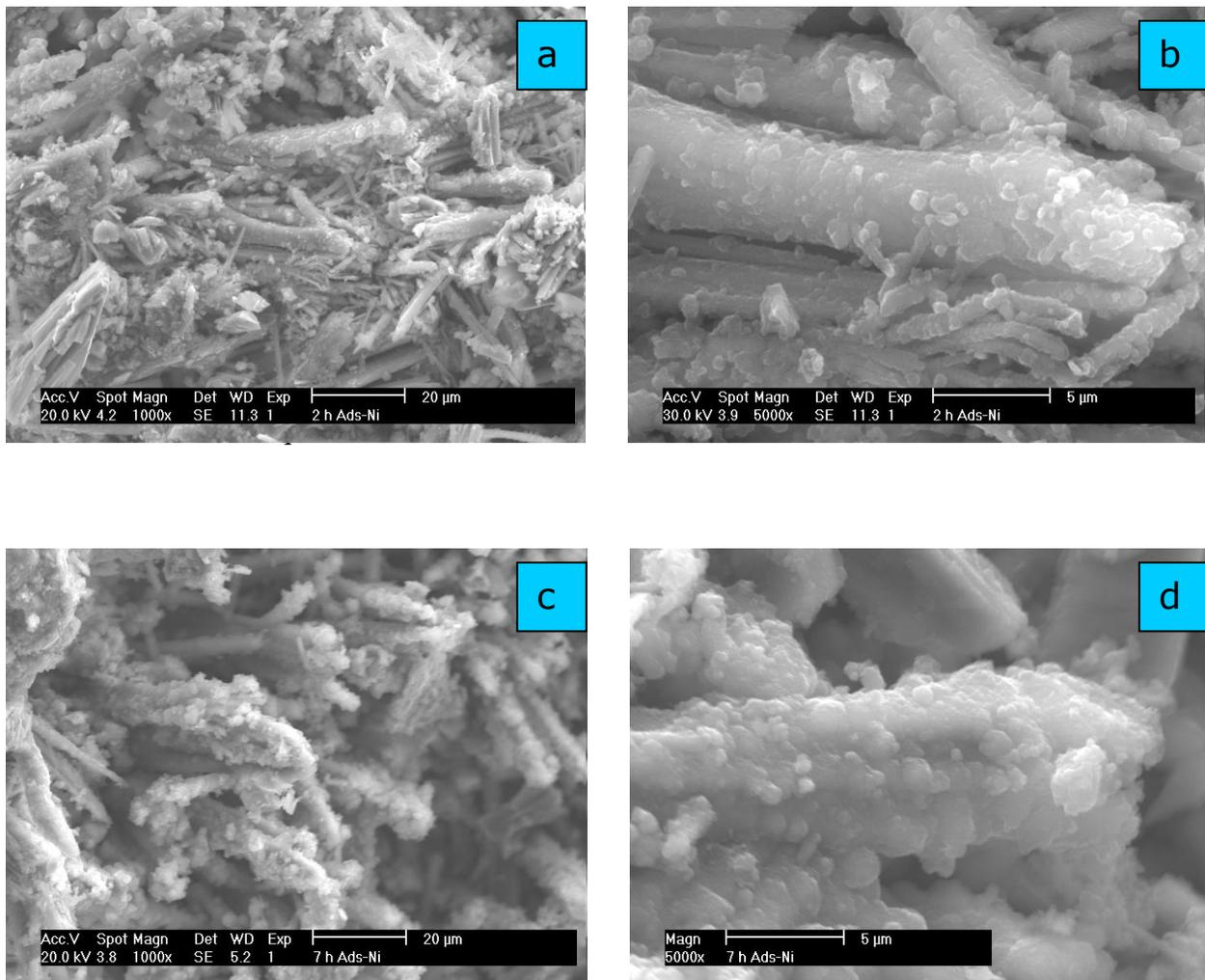


Figura 3.75 Fotografías MEB de adsorbentes granulares (50% PTP-vidrio pyrex-50% Almidón de papa) con partículas adsorbidas de Ni. a) y b) 2 horas de tiempo de contacto y c) y d) 7 horas de tiempo de contacto.

3.12.2 Caracterización de adsorbentes saturados en experimentos de adsorción de Pb^{2+} en el modo dinámico.

Las fotomicrográficas de la figura (figura 3.76), mostraron que, en la superficie del adsorbente existen partículas blancas, depositadas sobre la superficie de los adsorbentes, generada por el efecto de las especies de Plomo, sobre la superficie del adsorbente. Estas fotomicrográficas corresponden a la serie experimental de adsorción de Plomo por adsorbentes cerámicos granulares, en el modo de adsorción dinámica. La composición elemental del adsorbente, se determinó por la técnica de SEM-EDXS. El análisis de EDS, mostró la presencia de los elementos Ti, K, O, Si y Pb, lo cual, se atribuye a la naturaleza de los adsorbentes cerámicos granulares y a las especies de Plomo depositadas sobre la superficie del adsorbente. Por análisis de EDS, se determinó la composición química semi-cuantitativa. La composición predominante del adsorbente se muestra en el Tabla 3.12.

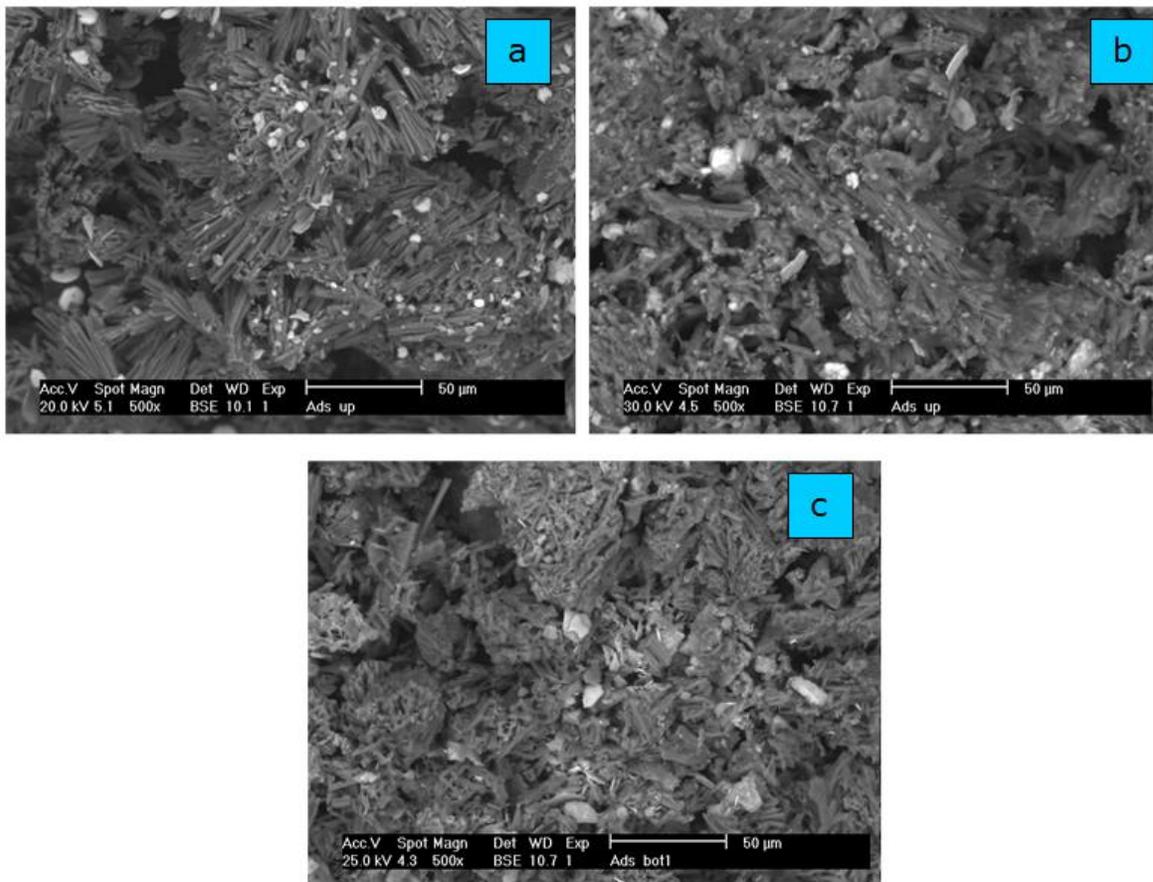


Figura 3.76 Fotografías MEB de adsorbentes granulares (50% PTP-vidrio pyrex-50% Almidón de papa) con partículas adsorbidas de Pb. a) y b) Parte superior de la columna de adsorción, y c) parte inferior de la misma. Tiempo de contacto: 40hrs.

3.12.3 Caracterización de adsorbentes saturados en experimentos de adsorción de Pb^{2+} (dinámico), prensados y tratados térmicamente.

Las fotomicrografías de la figura (Figura 3.77) mostraron una superficie con partículas aciculares en una estructura intrincada, generada por el efecto del tratamiento térmico aplicado a las muestras resultantes de las descargas de las columnas con adsorbentes saturados. Las muestras se secaron después del proceso de adsorción, se prensaron con una carga de 4T y finalmente se sinterizaron a la temperatura de 1100° C. Estas fotomicrografías corresponden a la serie experimental de adsorción de plomo por adsorbentes cerámicos granulares, en el modo de adsorción dinámica. La composición elemental del adsorbente se determinó por la técnica de SEM-EDXS. El análisis de de EDS, mostró la presencia de los elementos Ti, K, O, Si y Pb, lo cual se atribuye a la naturaleza de los adsorbentes, así como a la formación de titanato de plomo integrado en la estructura de las fibras. Por análisis de EDS, se determinó la composición química semi-cuantitativa. La composición predominante del adsorbente se muestra en el Tabla 3.16.

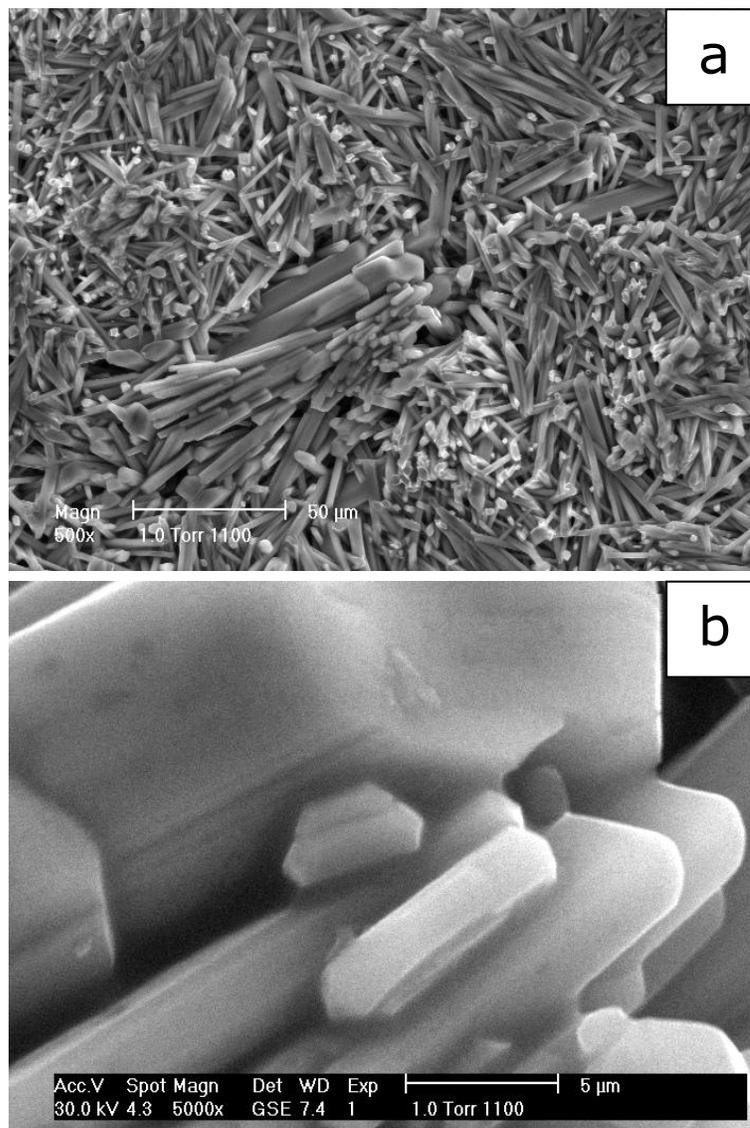


Figura 3.77. Fotomicrografías MEB de adsorbentes granulares (50% PTP-vidrio pyrex-50 Almidón de papa) con partículas adsorbidas de Pb posteriormente tratadas térmicamente a 900° C. a) 500X y b) 5000x. Ambas tomadas en el modo ambiental del MEB.

Compuesto	% Peso	% Molar
SiO ₂	2.46	3.48
K ₂ O	17.54	15.81
TiO ₂	73.68	78.3
PbO	6.31	2.4
Total	100	100

Tabla 3.16. Composición química semi-cuantitativa realizada por la técnica MEB-EDXS, en: adsorbentes saturados, secados, prensados y posteriormente tratados térmicamente.

3.12.4 Caracterización de los adsorbentes aplicados en los experimentos de adsorción de Ni por Microscopía Electrónica de Doble Haz (FIB).

Las fotomicrografías de la figura 3.78 mostraron una superficie rugosa generada por el efecto de las especies de níquel depositadas sobre la superficie del adsorbente. Estas fotomicrografías corresponden a la serie experimental de adsorción de níquel por adsorbentes cerámicos granulares, en el modo de adsorción estática. La composición elemental del adsorbente se determinó por la técnica de SEM-EDXS. El análisis de de EDS, mostró la presencia de los elementos Ti, K, O, Si y Ni, lo cual se atribuye a la naturaleza de los adsorbentes cerámicos granulares y a las especies de Níquel depositadas sobre la superficie del adsorbente. Por análisis de EDS se determinó la composición química semi-cuantitativa. La composición predominante del adsorbente se muestra en el Tabla 3.17 y 3.18. Por medio de un corte en la superficie se determinó el espesor de la capa ($\approx 4 \mu\text{m}$) de especies adsorbidas de Ni. Esto además de confirmar que la superficie presentó una monocapa adsorbida, también presentó otro tipo de formación de complejos de Ni superficiales. Este tipo de complejos lo estudiaron Farley et al., 1985. Los mecanismos probables de adsorción-precipitación han sido detallados por diferentes autores.

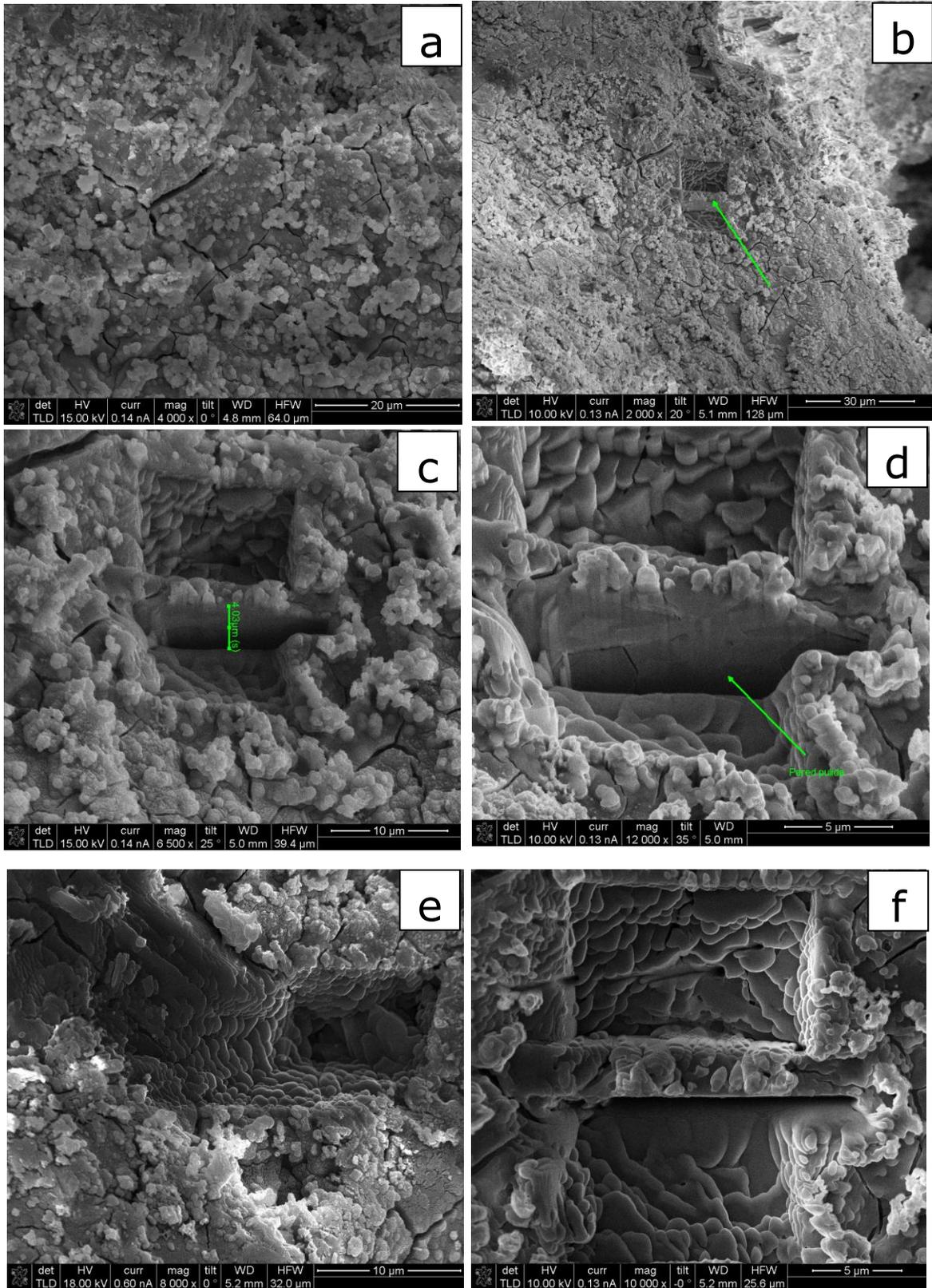


Figura 3.78. Fotomicrografías MEB-FIB de adsorbentes granulares (50% PTP-vidrio pyrex-50 Almidón de papa) con partículas adsorbidas de Ni^{2+} . a) superficie de adsorbente 4000X, b) sección del área de corte 2000X, C) sección transversal del corte 6500X, d) misma sección que c), 12000X, e) otra sección de otro corte, 8000X y f) sección frontal del corte realizado 10000X.

Compuesto	% Peso	% Atómico
SiO_2	9.42	12.27
K_2O	29.19	24.23
TiO_2	11.09	10.85
NiO	50.30	52.65

Tabla 3.17. Resultados del análisis semi-cuantitativo de composición química por la técnica MEB-EDXS. El análisis corresponde a una sección tomada al azar de la superficie de una fibra recubierta con especies de Ni^{2+} , que es representativa de la composición de fibras recubiertas.

Elemento	% Peso	% Atómico
O	42.15	68
Ga	13.56	5.02
Si	4.65	4.27
K	11.10	7.33
Ti	28.54	15.39
	100	100
Análisis en la parte interna de una fibra		

Tabla 3.18 Resultados del análisis semi-cuantitativo de composición química por la técnica MEB-FIB-EDXS. El análisis corresponde a la sección interior de una fibra, la cual fue seccionada con iones de Ga. El análisis se realizó debajo de una fibra recubierta con especies de Ni^{2+}

En la figura 3.79 se presentan dos micrografías a 250 y 10000X de una muestra de adsorbente después del proceso de adsorción con plomo. La muestra permaneció durante un tiempo de contacto de 7 minutos con la solución correspondiente a la concentración de 0.33 g/L de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Se pueden observar los aglomerados de partículas adsorbidas de plomo sobre la superficie del tetratitanato de potasio así como su morfología. La muestra se observó en el modo electrones secundarios. En la tabla 3.19 se presenta el análisis químico semicuantitativo, correspondiente a cada zona de análisis, el análisis general se obtuvo de la misma sección a 250 aumentos.

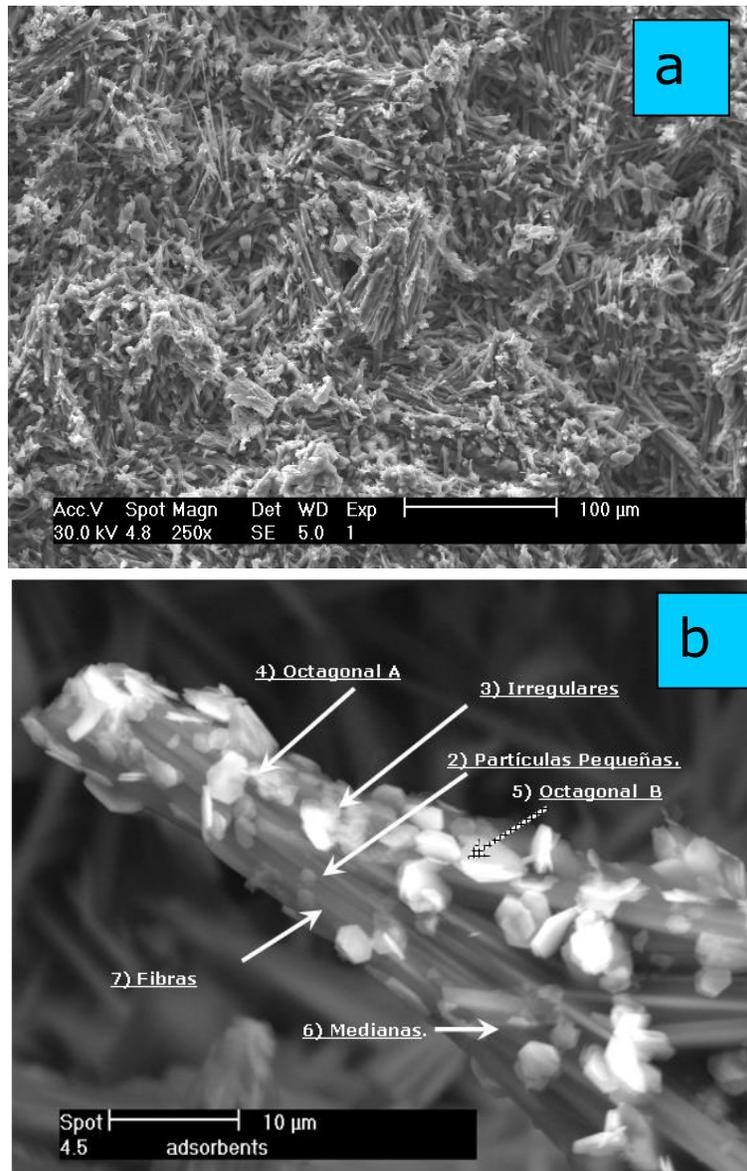


Figura 3.79 Fotomicrografías de adsorbentes en procesos de adsorción con plomo en el modo estático. La concentración de la solución fue de 0.33g/L de solución. El tiempo de contacto correspondió a 7 minutos.

En la tabla 3.19 se presentan los análisis por MEB-EDXS, realizado en las muestras de adsorbentes aplicados en los experimentos de adsorción estáticos con iones de Pb.

Composición Química por MEB/EDS en diferentes puntos en una muestra de 7 minutos de tiempo de contacto (Concentración de 0.33 g Pb/L)									
Análisis	SiO ₂		K ₂ O		TiO ₂		PbO		
	% peso	% molar	% peso	% molar	% peso	% molar	% peso	% molar	
1	7.81	11.18	28.86	26.36	55.05	59.28	8.28	3.19	
2	3.29	5.19	15.93	16.02	58.49	69.34	22.29	9.46	
3	3.23	6.98	15.51	21.35	23.5	38.13	57.75	33.55	
4	3.35	7.35	14.78	20.69	22.25	36.73	59.62	35.23	
5	6.96	12.07	35.63	16.64	18.13	20.06	39.28	51.23	
6	9.56	17.02	18.56	21.08	31.93	42.75	39.95	19.15	
7	6.61	8.9	19.9	17.1	72.85	73.78	0.64	0.23	

1) Análisis General, 2) Partículas pequeñas, 3) Irregulares, 4) Octagonal, 5) Octagonal B, 6) Medianas y 7) Fibras.

Tabla 3.19 Análisis por MEB-EDXS, realizados en las muestras de adsorbentes aplicados en los experimentos de adsorción estáticos con iones de Pb.

Con la finalidad de conocer la composición química semicuantitativa de las partículas de plomo adsorbidas sobre la superficie del adsorbente ($K_2Ti_4O_9$), se realizó un análisis en línea (análisis puntuales en 100 puntos a lo largo de una línea). En la figura 3.80 se presenta un análisis en línea por la técnica **MEB-EDS**. El contenido de plomo en las partículas blancas, aumentó mientras el contenido de oxígeno y titanio disminuyeron. El contenido de Si permaneció constante durante todo el análisis realizado. Lo que puede sugerir en este caso que es menor la interacción de los iones de Plomo con silicio, o bien a una mayor resistencia de enlace entre los iones de Si-O-Ti. En las zonas libres de estos aglomerados la composición química no varió con respecto a la composición típica del adsorbente. La muestra que se analizó fue la de mayor porcentaje de adsorción de Pb^{2+} (7 minutos y 0.33 g/L de Pb de concentración).

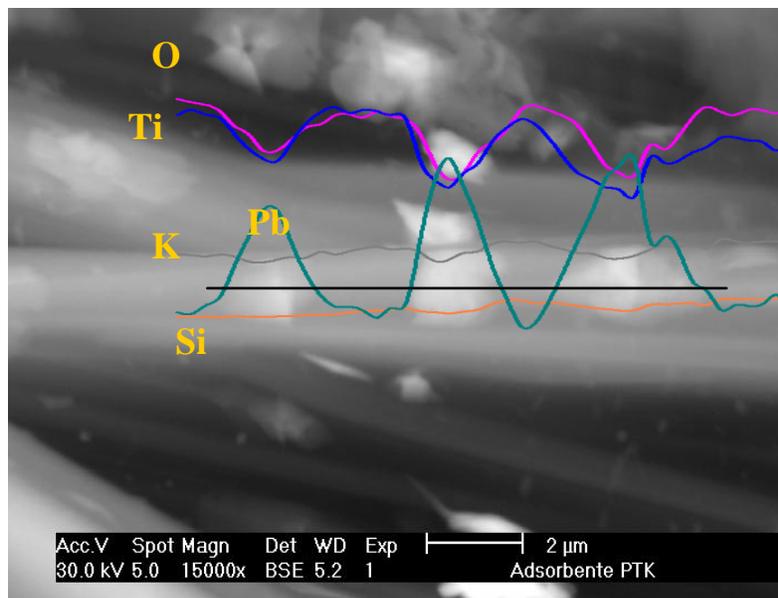


Figura 3.80. Análisis en línea de MEB. Muestra de adsorbente posterior al proceso de adsorción. Las líneas representan el perfil de concentración en cada elemento a lo largo de 100 puntos de análisis (Línea negra). Magnificación 15,000 X. Modo: Electrones retrodispersados.

3.13 Degradación estructural de los adsorbentes.

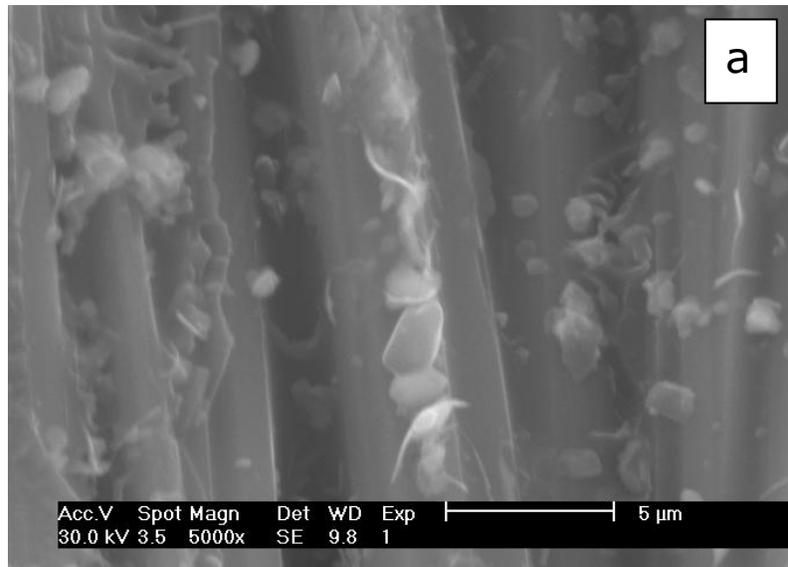


Figura 3.81. Fotomicrografías MEB de una muestra de adsorbentes granulares aplicados en los experimentos dinámicos (columnas) con partículas de Pb adsorbidas sobre la superficie del adsorbente sintéticas de experimentos estáticos. Las muestras fueron lavadas y secadas después del proceso de adsorción. a): 250X y b) 5000 X, ambas en modo de electrones secundario en alto vacío.

3.14 Caracterización de adsorbentes saturados en experimentos de adsorción de iones metálicos con soluciones sintéticas de composición similar a los lodos industriales.

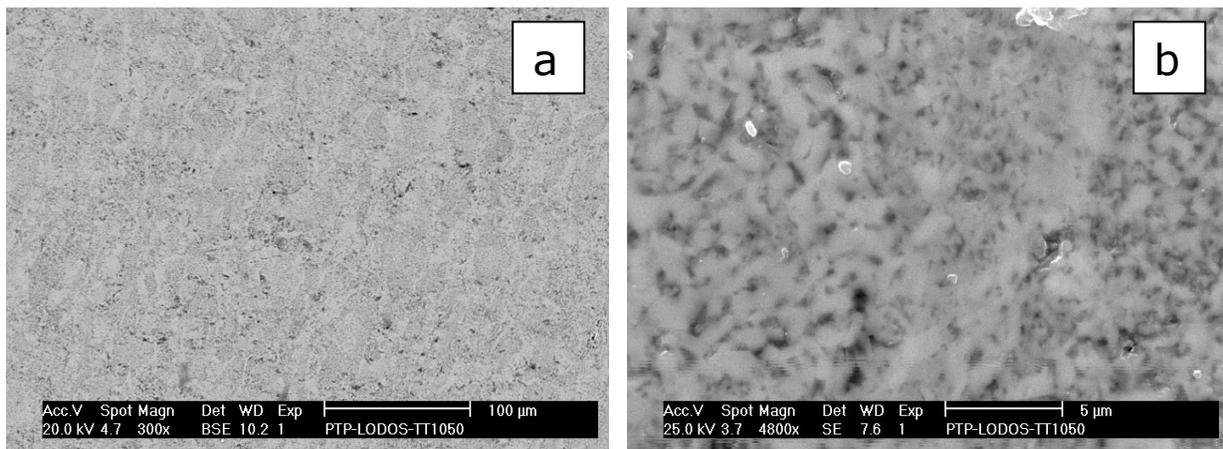


Figura 3.82. Fotomicrografías MEB de una muestra de una pastilla formada por adsorbentes sintetizados y mezclas idealizadas sintéticas de experimentos estáticos. La muestra fue prensada a 4 toneladas de carga y tratada térmicamente a 900°C Durante 1 hora.

3.15 Utilización de adsorbentes después de su aplicación.

Los adsorbentes saturados en la columna (resultantes del contacto entre la solución acuosa de Pb y el adsorbente se extrajeron y se secaron a 95° C por 2 h. Posteriormente se caracterizaron mediante difracción de Rayos-X y microscopía electrónica de barrido).

El adsorbente seco se molió hasta pasar a través de la malla estándar No. 10 (aprox. 2 mm² de retícula). Con las partículas obtenidas se prepararon probetas en forma de pastillas (1 cm de diámetro y 1.5 cm de altura), mediante compresión con una carga de 192 MPa. Las pastillas se trataron térmicamente a 1100° C durante una hora para sinterizar el material cerámico. Las pastillas sinterizadas se sometieron a diversas pruebas de caracterización: la resistencia mecánica a la compresión, durabilidad química así como DRX y MEB para definir las propiedades fisicoquímicas finales adquiridas.

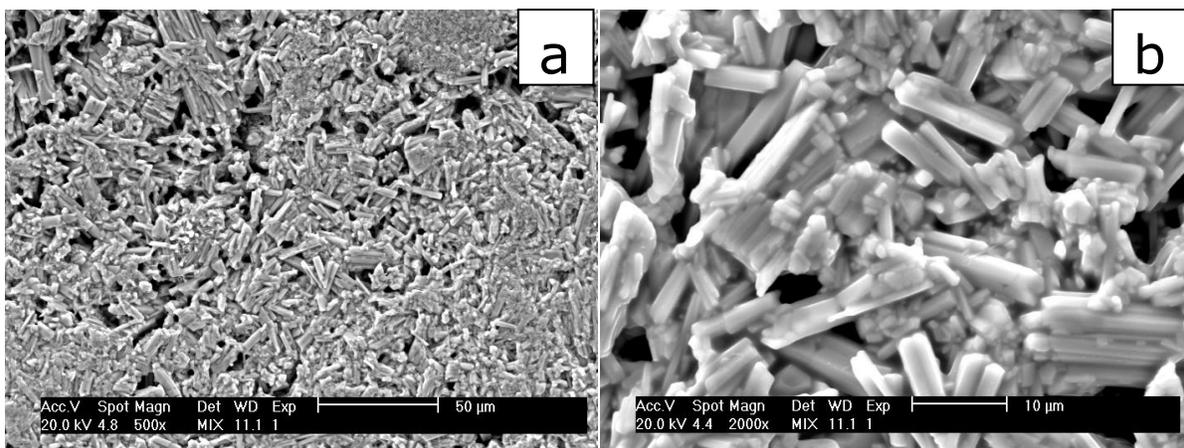


Figura 3.83. Fotomicrografías MEB de una muestra de una pastilla formada por adsorbentes de las 3 secciones mezcladas del experimento dinámico con Plomo. La muestra fue prensada a 4 toneladas de carga y tratada térmicamente a 900° C. Durante 1 hora.

El adsorbente utilizado por 40 horas y posteriormente sinterizado (1100°C, 1 h) mostró una estructura formada por cristales de forma acicular (agujas, figura 3.83), similares a la estructura previa al tratamiento térmico de sinterización (figura 3.28). El patrón DRX (figura 3.72) mostró que la fase cristalina principal observada antes y después de las pruebas de adsorción fue el tetratitanato de potasio dopado con SiO₂ (estructura de hexatitanato de potasio). Sin embargo, la muestra tratada térmicamente a 1100 °C mostró reflexiones pequeñas de titanato de plomo

3.16 Espectrometría IR.

De los análisis realizados, se puede determinar que, no existe generación de nuevos grupos funcionales al término del proceso de adsorción. Si se compara el espectro de la figura 3.33, con el de la figura 3.84 son muy parecidos, solo existe una pequeña variación en la intensidad de unos picos pequeños localizados alrededor de 1440 y 1750 WLcm^{-1} , estos picos pueden atribuirse al intercambio iónico ocurrido entre los iones de K^+ y Pb^{2+} , durante el proceso de adsorción. Nakamoto et al, 1978.

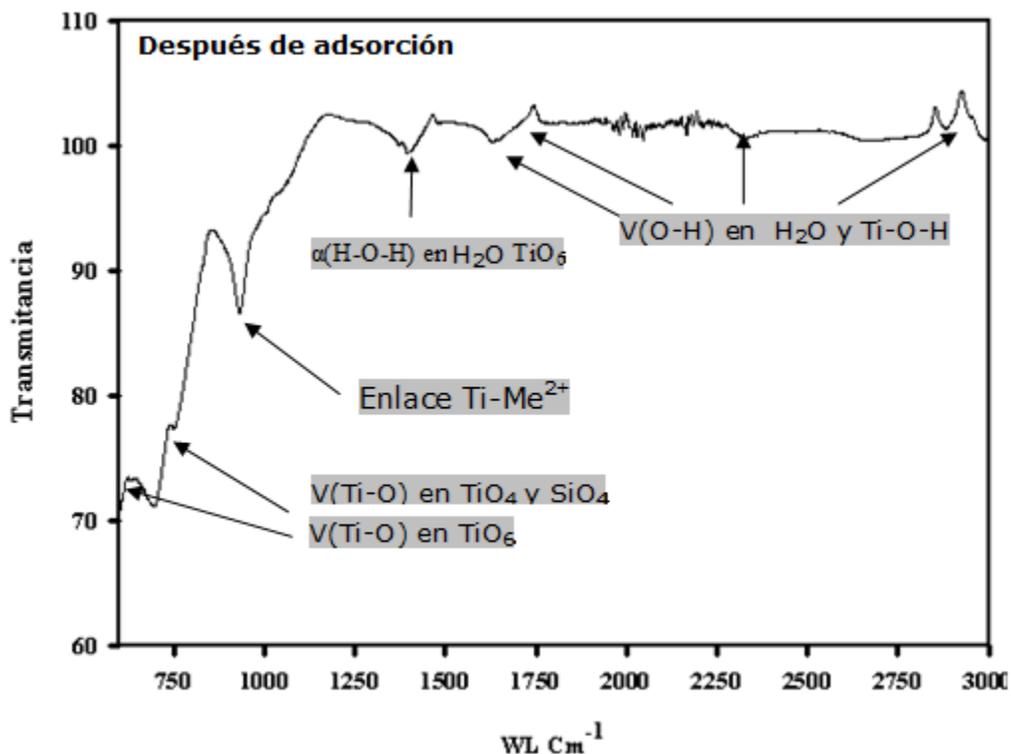


Figura 3.84. Espectro de IR para una muestra de adsorbentes saturados con iones de Plomo.

La adsorción promueve una disminución en las intensidades de las bandas de absorción de 1448 y 1613 cm^{-1} (vibraciones angulares en los grupos de Ti-O-H y H-O-H).

Esto indica que la incorporación de Pb en la estructura superficial de titanato disminuye la concentración de los grupos de Ti-O-H y la adsorción de H₂O del aire.

3.17. Propiedades Mecánicas en muestras de adsorbentes, saturados y tratados térmicamente.

En la tabla 3.20 se presentan los resultados de las mediciones de resistencia mecánica a la compresión, realizadas en muestras de adsorbentes,

homogenizadas, prensadas y tratadas térmicamente (900° C), después del proceso de experimentación dinámica con soluciones de plomo. Los resultados obtenidos, demostraron propiedades mecánicas óptimas para materiales con aplicaciones cerámicas refractarias y/o cerámicas eléctricas. El análisis fue realizado de acuerdo a la norma ASTM C773-88. Los adsorbentes en polvo procedían de los experimentos dinámicos en columna con 100mg de Pb en solución y un pH sin ajustar. Las pastillas se conformaron con las siguientes dimensiones: 16.5 x 2.2 mm, de diámetro y espesor respectivamente. La carga para comprimir las muestras en verde fue de 4T. Presión equivalente a $1941.6 \text{ Kg/cm}^2 = 192 \text{ MPa}$ y la velocidad en el ensayo fue de $a=70\text{N/min}$.

Muestra	Dimensiones (mm)	Mpa
M1	15.00 x 6.73	258
M2	15.00 x 6.72	256
M3	14.99 x 6.75	296
M4	15.00 x 6.72	292
M5	15.01 x 6.73	301

Tabla 3.20. Resultados de mediciones de resistencia a la compresión realizadas en probetas homogenizadas, prensadas y tratadas térmicamente a 900° C. Las muestras se obtuvieron de los adsorbentes empleados en los experimentos dinámicos de remoción de iones de Pb.

3.18 Solubilidad en los adsorbentes, saturados, prensados y tratados térmicamente.

Posterior a los ensayos de resistencia mecánica a la compresión, las muestras fueron molidas y mezcladas en vasos de precipitados de vidrio, a una concentración de 10% en volumen de adsorbente, y el resto de agua destilada. Estas soluciones se sometieron a un tratamiento de secado a la temperatura de 96° C durante un periodo de 5 horas (Norma japonesa JISR-3520 y Norma rusa GOST 10134-82). La finalidad de este procesamiento fue estudiar la estabilidad del plomo adsorbido en la matriz y evaluar el contenido final de la concentración de plomo libre que pasa a la solución, así como su solubilidad total. Los resultados (tabla 15) mostraron, que el contenido final en las muestras tratadas a 900°C se encuentra por debajo de la norma para agua de consumo humano (Norma NOM-SSA-127-001).

Muestra con Tratamiento Térmico	Concentración de Pb (mg/L)
Muestras tratadas a 780° C	0.140
Muestras tratadas a 900° C	0.064

Tabla 3.22 Resultados de análisis químico por la técnica (ICP) en muestras de adsorbentes tratadas a 780 y 900° C.

3.19 Análisis térmicos en adsorbentes saturados, prensados y tratados térmicamente.

En el apartado de metodología experimental se detalla el procedimiento para la preparación de las pastillas por conformado mecánico. Posterior a la compactación, se realizaron dos tratamientos térmicos a 780 y 900° C en un horno de resistencias expuestas, marca Thermolyne, modelo Lynbergblue con atmósfera al aire.

Con la finalidad de observar el comportamiento estructural de los materiales adsorbentes sometidos a un tratamiento térmico, se realizaron dos tratamientos térmicos: antes (780° C) y después (900° C) de la temperatura de fusión del compuesto titanato de plomo. En la figura 3.85 se presenta un análisis térmico realizado en una muestra de adsorbente utilizado en los experimentos dinámicos con Pb, sin tratamiento térmico.

El análisis se realizó a partir de la temperatura ambiente y hasta una temperatura de 1200° C. En la misma figura, se puede observar que no existen transformaciones en las fases de los adsorbentes, en este rango de temperaturas. Este comportamiento, probablemente se debió, a un efecto de dopaje por parte de este elemento metálico. Únicamente se observó una pérdida en peso de alrededor del 5.5% en el análisis termogravimétrico. En el análisis térmico diferencial, no se observaron eventos térmicos relevantes a lo largo de este rango de temperatura. Además la cantidad de titanato de plomo, fue muy pequeña y por ende no se detectaron cambios significativos que puedan relacionarse con algún evento térmico de este compuesto.

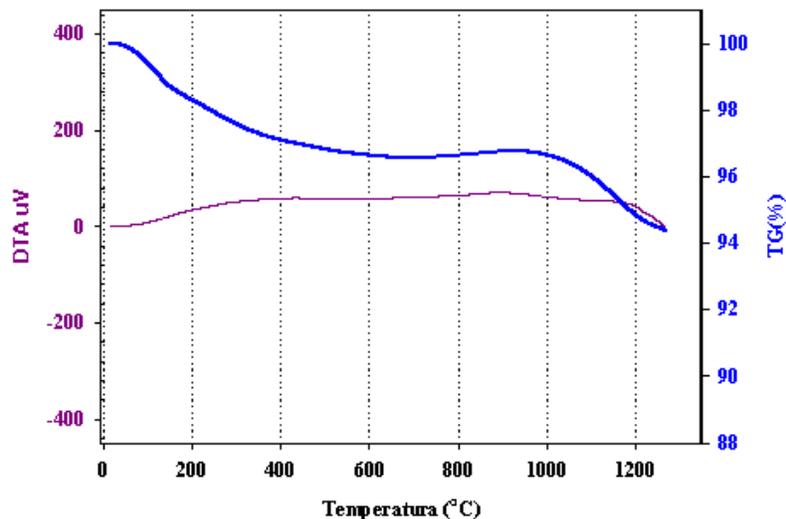


Figura 3.85 Análisis térmico realizado en una muestra de adsorbente utilizado en los experimentos dinámicos con Pb. Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial.

3.20 Durabilidad química.

En el apartado de metodología experimental se detallan los métodos de preparación, el equipo utilizado y las normas regulatorias, para las pruebas de solubilidad realizadas en muestras de adsorbentes saturadas con iones metálicos de Pb. Los resultados indicaron que la cantidad remanente de Pb^{2+} en muestras de adsorbentes saturados con Pb y posteriormente tratados térmicamente, fue de 0.068 mg/l de Pb, según las pruebas de durabilidad química.

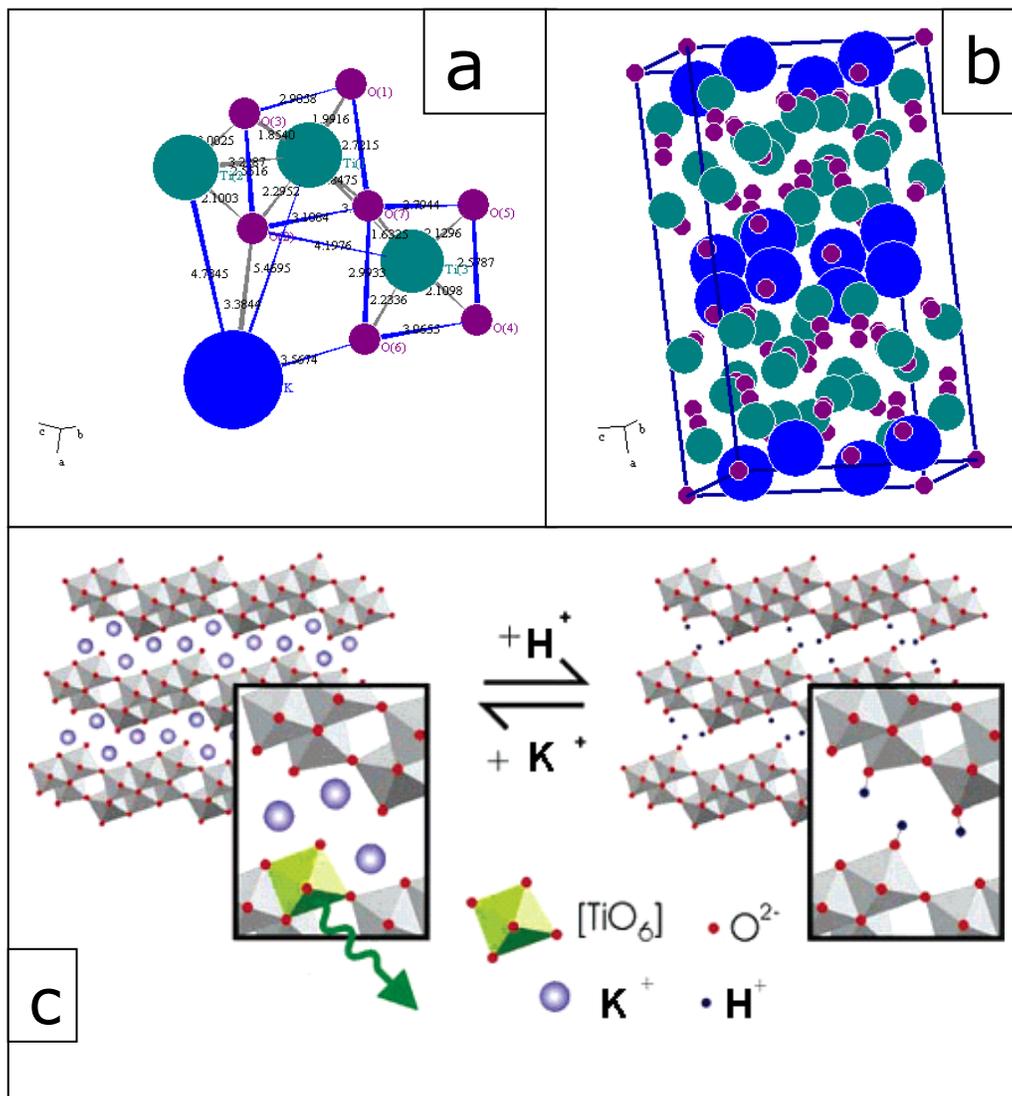


Figura 3.86. a) y b) Estructura obtenida en Poder Cell a partir de los datos de DRX y c) Modelo poliédrico idealizado de las estructuras de los adsorbentes.

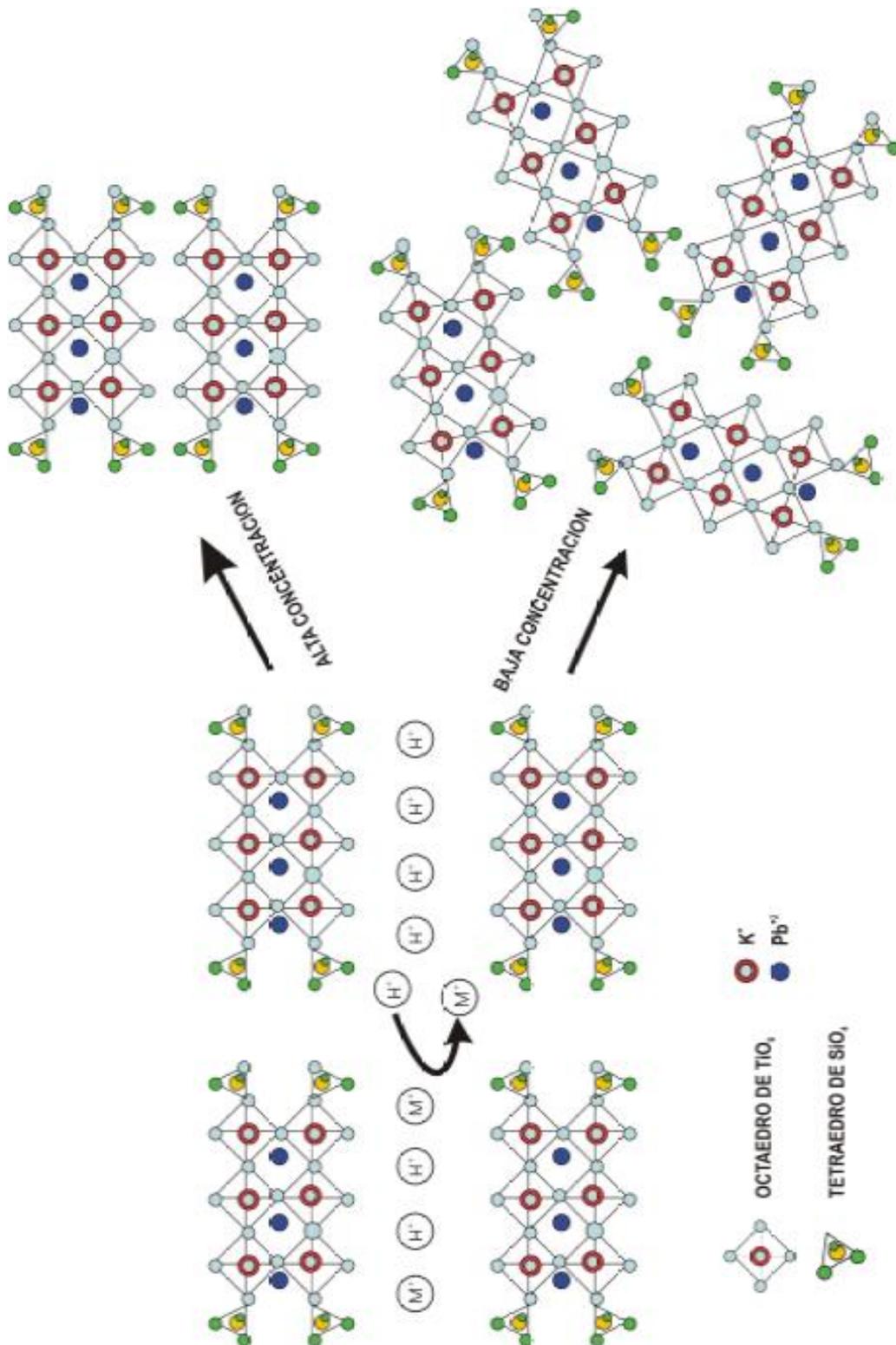


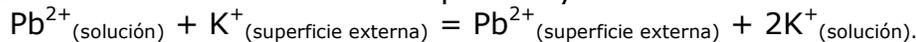
Figura 3.87. Modelo para la exfoliación e intercalación para los compuestos del tipo titanatos en los procesos de adsorción con iones metálicos.

3.21 Discusión del Modelo de Adsorción de Pb sobre la superficie de adsorbente base titanato de Potasio y vidrio Pyrex

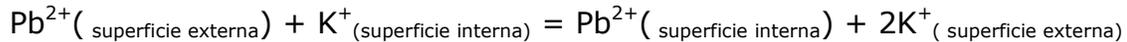
De acuerdo con el modelo de Langmuir, la adsorción se completa, cuando la monocapa superficial exterior del adsorbente está llena.

Este modelo funciona para el adsorbente desarrollado en la etapa inicial, sin embargo, el mecanismo de adsorción, en este caso, es más complejo por la presencia de los siguientes procesos paralelos:

1. Intercambio iónico entre la superficie y la solución.

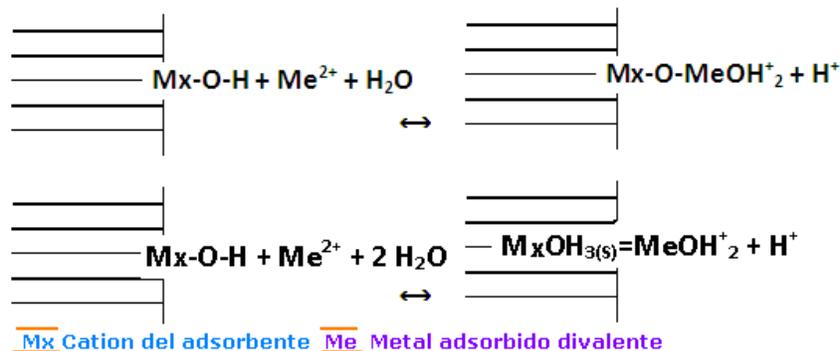


2. Intercambio iónico entre la capa superficial y los espacios inter- laminares del adsorbente.



3. Renovación de la estructura de la superficie externa por un desprendimiento de la capa superficial ocupada por los iones de Pb.

Modelo de Complejidad Superficial



Modelo de Precipitación Superficial

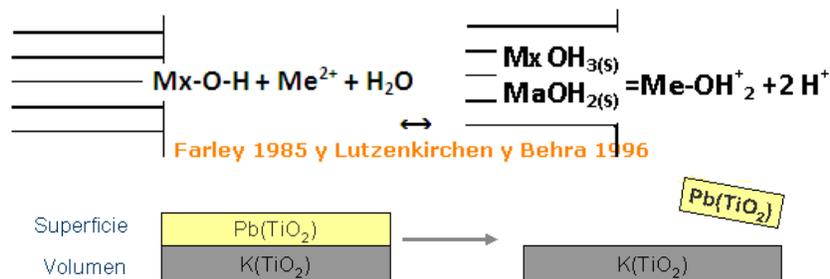


Figura 3.88. Diagramas esquemáticos de los mecanismos involucrados en el proceso de adsorción de los iones de Pb.

Entonces, se puede proporcionar una descripción de los fenómenos de adsorción obtenidos:

Etapa de adsorción rápida:

Adsorción de Pb sobre la superficie por el intercambio iónico Pb-2K(H) (proceso dominante).

Renovación superficial debida al intercambio iónico entre la capa superficial y el volumen de adsorbente y finalmente un desprendimiento de la capa superficial

Etapa de adsorción lenta:

Gradualmente la superficie y la fracción porosa del adsorbente se saturan por las partículas de fase amorfa titanata rica en Pb y la adsorción de Pb en los canales de mesoporos de adsorbente, se establece como un proceso de adsorción dominante.

3.22 Discusión.

Los resultados obtenidos confirman que el adsorbente basado en tetratitanato de potasio modificado con SiO₂ (con estructura similar al hexatitanato de potasio) promueve la remoción de los iones de plomo de soluciones acuosas. La mayor efectividad de remoción se obtuvo en la solución 1, ligeramente ácida (pH₀ 5.6). Para explicar la acción del adsorbente investigado, se necesita considerar el mecanismo de interacción entre el titanato de potasio modificado y las soluciones que contienen Pb, con diferente pH. Es bien sabido que la especiación química de Pb en soluciones acuosas depende del pH (Dean *et al.* 1972). En soluciones ácidas (pH < 5) los iones de Pb²⁺ predominan; para valores de pH desde 5 y hasta 6, las soluciones poseen un alto contenido de iones de PbOH⁺, además de Pb²⁺. En soluciones con pH > 6 se favorece la precipitación de Pb(OH)₂. El adsorbente investigado posee una alta velocidad de hidrólisis y se transforma a su forma hidratada (Zheng *et al.* 1998, Nunes *et al.* 2006), incrementando así el valor del pH y la concentración de los iones de K⁺ en la solución acuosa. En la primera etapa de interacción del adsorbente con la solución de sales de plomo, pueden apreciarse dos procesos paralelos: la adsorción de los iones de Pb²⁺ y PbOH⁺ en la superficie interna de los cristales de titanato de potasio, así como la hidrólisis del titanato de potasio. Después de la adsorción de los iones de Pb²⁺, éstos participan en un proceso de intercambio iónico con los cationes de K⁺ que se encuentran localizados entre los canales de los cristales del adsorbente (figura 3.38). Por otro lado, el incremento del pH de la solución acuosa favorece la precipitación de Pb(OH)₂ entre los poros de transporte del adsorbente. El contacto del adsorbente con la solución acuosa de Pb durante el proceso de adsorción, promueve una degradación superficial causada por saturación, transformando la estructura y la morfología de sus cristales. Para tales fenómenos es posible considerar las siguientes causas. La hidrólisis del titanato de potasio dopado con SiO₂ es mucho más rápida en comparación con el hexatitanato de potasio, debido a que los tetraedros de SiO₂, que se localizan en lugar de los octaedros de TiO₆

(Figura 3.38), se transforman en silicatos de potasio solubles en agua. Esto favorece la degradación de la estructura del adsorbente, incrementando el tamaño de los canales (mesoporos) en los cristales de titanato de potasio. También se promueve la disminución del contenido de SiO_2 en la composición de las fibras del adsorbente (la relación $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aumenta de 7.5 a 17 %P) y el incremento en el diámetro de los cristales del titanato de potasio (Figura. 3.81). La capa superficial de los cristales del adsorbente se satura con iones de Pb^{2+} , que gradualmente se degrada, formando laminillas que se desprenden de la superficie (Figura. 3.81). Las láminas desprendidas, junto a las partículas de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y a los silicatos de potasio disueltos en la solución, forman las partículas brillantes observadas en los poros de transporte (Figura. 3.76), lo que se confirma con la presencia de TiO_2 , K_2O y SiO_2 además de un alto contenido de PbO . Los procesos mencionados promueven la degradación del sistema de poros de transporte en la estructura del adsorbente (Figura 3.87) y, aunque la superficie específica del adsorbente aumenta por la apertura de algunos canales de los cristales, se disminuye la efectividad de remoción del plomo debido a la disminución de la velocidad de paso de fluido a través del adsorbente. Para soluciones ligeramente ácidas (pH 5-6), el adsorbente mantiene su efectividad durante un periodo mayor a 40 horas; en el caso de soluciones fuertemente ácidas (pH 3.5), la velocidad de hidrólisis y de degradación estructural del adsorbente es mucho más rápida, lo que reduce la velocidad de filtración (figura 3.67, círculos negros) y disminuye la efectividad de la remoción del Pb a periodos cortos de dos horas (figura 3.67 círculos blancos). Es conocido que los adsorbentes tradicionales pueden reutilizarse después de someterlos a procesos de regeneración en soluciones ácidas (Dean et al, 1972, Villora et al, 2004); sin embargo, el confinamiento de las descargas de soluciones saturadas de plomo obtenidas durante la regeneración es un problema serio. Para el caso del adsorbente investigado, la degradación estructural que experimenta durante su saturación no permite su regeneración mediante tratamientos en soluciones ácidas; sin embargo, este adsorbente posee algunas ventajas en comparación con otros. Los resultados indicaron que el adsorbente saturado puede usarse en la manufactura de materiales cerámicos con altas propiedades mecánicas y alta resistencia química (baja lixiviación de Pb). Los cerámicos así producidos no son peligrosos porque el Pb se integró en su estructura como PbTiO_3 (sustancia de alta resistencia química). Además, este tipo de materiales puede encontrar un gran número de aplicaciones prácticas.

En resumen, la máxima remoción de $\text{Pb}(\text{II})$ se obtuvo en los primeros 60 minutos de tiempo de contacto (concentraciones de 0.1 y 0.33 g/L). Esto sugiere que un intervalo de entre 7 y 30 minutos de tiempo de contacto sería óptimo para la remoción de los iones de plomo a concentraciones desde 0.1 hasta 0.33 g de Pb/L. Por lo tanto, un tiempo de equilibrio de hasta 60 minutos se considerara para los trabajos posteriores. Con un aumento en la concentración inicial de los iones metálicos de 0.1 a 330 mg/L el grado de remoción aumentó de **99.1% (14 mg/g)** a **99.3% (28 mg/g)** para $\text{Pb}(\text{II})$, para el caso de las concentraciones de 0.5 y 1 g de Pb/L de solución la

cantidad de Pb^{2+} adsorbido disminuyó. Los valores de las constantes de velocidad no fueron determinados.

Los resultados de las mejores adsorciones de Pb^{2+} de las cuatro concentraciones evaluadas son menores que en los trabajos realizados por Low y colaboradores en 2000 y Ho y colaboradores en 1999, tal vez por contener en dichos trabajos adsorbentes con mayor área superficial interna y por ende tener mayor número de sitios disponibles para el proceso de adsorción. Sin embargo el adsorbente basado en tetratitanato de potasio ofrece algunas ventajas como lo son: mejor estabilidad de las especies adsorbidas, así como el ahorro en un sistema de confinamiento de los adsorbentes exhaustos. Además otra ventaja es que son procesos de descontaminación sin generación de material fino por su constitución granular.

3.23 Conclusiones.

Los mecanismos de remoción de plomo en el adsorbente cerámico con base en el titanato de potasio dopado con sílice, producido en forma granulada y aplicado en las columnas de adsorción, tal como fue postulado en la hipótesis, incluyen una combinación de los procesos de adsorción, intercambio iónico y coprecipitación de plomo. Durante el tiempo de contacto continuo, la estructura de gránulos del adsorbente se degrada, disminuyendo la velocidad de elusión de solución acuosa; sin embargo, esto no influye en la efectividad de remoción de metales. Después de su aplicación, el adsorbente puede ser utilizado en la fabricación de materiales cerámicos no peligrosos y de alta resistencia mecánica, los cuales son útiles para diversas aplicaciones prácticas.

La fase vítrea actúa como una matriz ligante en el material cerámico obtenido, favoreciendo una alta resistencia mecánica (aprox. 110 MPa). El material adsorbente desarrollado tiene una red de poros de transporte (diámetro promedio de 35 μm). La introducción de sílice en la composición de titanato de potasio favorece el incremento del espaciado interlaminar en la estructura cristalina de hasta 2.3 nm. Mediante un mecanismo de intercambio iónico con potasio incorporado en la estructura de titanato de potasio dopado.

Las capacidades de equilibrio de adsorción de los metales fueron: 28 mg/g para Pb y 20 mg/g para Ni, a valores de pH de 5.3 y 7.5 respectivamente.

Los resultados de adsorción de equilibrio en sistemas estáticos cumplieron satisfactoriamente con el modelo isotérmico de Langmuir.

Los datos de los valores de las constantes del modelo de adsorción de Langmuir, indicaron que existen condiciones favorables para la adsorción y la capacidad de adsorción del adsorbente.

La difusión intra-particular de Pb(II) y Ni(II) con el tetratitanato de potasio dopado con sílice, ocurrió en 2 etapas: primero, mientras los iones de metales

pesados, difundieron rápidamente entre las partículas del adsorbente, al inicio de la adsorción y segundo: cuando la difusión intra-particular se redujo y se estabilizó.

La cinética de adsorción depende de los siguientes factores: concentración de los iones metálicos en la solución, dosis de adsorbente, pH y tiempo de contacto: y no depende del tamaño de partícula de adsorbente.

El proceso de adsorción de los iones de metálicos, en este caso posee dos etapas principales: primero, la adsorción rápida realizada por un intercambio iónico directo entre los iones de K^+ y M^{2+} -- K^+ y M^{2+} (en periodos de tiempo desde hasta 30 min. de tiempo de contacto) y segundo una adsorción lenta (completando hasta 420 min.)

El mecanismo de adsorción durante la etapa de adsorción lenta tiene un carácter complejo por la presencia de mesoporos (espaciamientos interlaminares) contenidos en la estructura de adsorbente y por la renovación permanente de la estructura superficial, como resultado de desprendimientos en la capa superficial adsorbente rica en Pb.

A concentraciones menores o iguales a 0.3 g/L de Pb en solución el adsorbente cumple con la mayoría de las regulaciones para las aguas residuales.

Los adsorbentes saturados, posteriormente prensados y tratados térmicamente tienen una aplicación efectiva en componentes y sensores eléctricos por contener en el caso del plomo (titanato de plomo) y en el caso del níquel como un lubricante sólido antifricción y pigmentos de alta temperatura por contener (titanato de Níquel).

Se observó una transformación de las especies de plomo y níquel en la etapa de sinterización generando titanatos metálicos de plomo y níquel, respectivamente.

La adsorción en sistemas sencillos de iones es más efectiva que en sistemas con iones binarios de efluentes industriales o residuales con contenidos de contaminantes.

3.24 Bibliografía.

1. Acemoğlu, B., y Alma, M. 2004. Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions by Calabrian Pine Bark Wastes. *Fresenius Environ. Bull.* 13: 585-590.
2. Aguilar, M.A., Gorokhovskiy, A., Aguilar, A., y Escalante. J.I. 2008. Síntesis y Caracterización de Adsorbentes Cerámicos Basados en Polititanatos de Potasio y Vidrio SiO₂-B₂O₃-R₂O-Al₂O₃. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 47:29-34.
3. Ajmal, M., Khan Rao, R.A, Anwar, S., Ahmad, J., y Ahmad, R. 2003. Adsorption Studies on Rice Husk: Removal and Recovery of Cd(II) from Wastewater. *Biores. Technol.* 86 (2):147-149.
4. Al-Asheh, S., Banat, F., y Al-Hamed, N. 2003. Adsorption of Pollutants from Aqueous Solutions Using Activated and Non-activated Oak Shells: Parametric and Fractional Factorial Design Study, Part 1. *Adsorption.* 21:177-188.
5. Alfara, A., Frackowiak, E., y Béguin, F. 2004. The HSAB Concept as Means to Interpret the Adsorption of Metal Ions onto Activated Carbons. *App. Surf. Sci.* 228:84-92.
6. Anirudhan, T.S., y Raji, C. 1999. Hydrotalcite as Adsorbent for the Removal of Chromium(VI) from Aqueous Media: Equilibrium Studies, *Ind. Chem. Technol.* 6:134-141.
7. Arica, M.Y., Bayramoglu, G., Yilmaz, M., Bektas, S., y Genc, Ö. 2004. Biosorption of Hg²⁺, Cd²⁺, and Zn²⁺ by Ca-alginate and Immobilized Wood-Rotting Fungus *Funalia troglia*. *Journal of Hazardous Materials.* 109:191-199.
8. Asa R., Hulleman S and Gatenholma P. 2000. Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydrate Polymers.* 34:2 p.p 25-30.
9. ASTM E1097-07 Standard Guide for Direct Current Plasma-Atomic Emission Spectrometry Analysis.
10. Ayyappan R., Carmalin Sophia A., Swaminathanb, K., y Sandhya S. 2005. Removal of Pb(II) from Aqueous Solution Using Carbon Derived from Agricultural Wastes. *Proc. Biochem.* 40:1293-1299.
11. Babel, S. y Kurniawan, T., 2004. Cr(IV) Removal from Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and Chitosan. *Chemosphere.* 54:951-967.

12. Bais, N., Guernion, P., Bouzaza, A., y Laplanche, A. 2005. Modeling Persistent Organic Pollutants Adsorption at High Temperature: Batch and Continuous Studies. *Environ Eng. Sci.* 22-2:188-194.
13. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., y Adrian D. 1999. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, *Water Res.* 33(11): 2469–2479.
14. Bansode, R., Losso J., Marshall W., Rao R. y Portier R., 2003. Adsorption of Metal Ions by Pecan Shell-Based Granular Activated Carbons, *Bioresour. Technol.* 89:115–119.
15. Bao, N., Lu, X., Feng, X. y Xie, J. 2002. Thermodynamic Modeling and Experimental Verification for Ion-Exchange Synthesis of $K_2O \cdot 6TiO_2$ and TiO_2 Fibers from $K_2O \cdot 4TiO_2$. *Fluid Phase Equilibria.* 193:229-243.
16. Barán, E.J. 1995. Química Bioinorgánica, Espana, Editorial McGraw Hill. Interamericana de España S.A., Madrid (1995). ISBN: 84-481-1816-2, xiv + 321 pp.
17. Barrer R.M. (1945) Zeolites as Adsorbents and Molecular Sieves. *J. Soc. Chem. Ind.* 64:130.
18. Barrer R.M. (1978) *Zeolites and Clay Minerals*, Academic Press, London.
19. Bergon, C., y Risbud, S. 1984. The One-Component System, The Titania and Zirconia Systems En: *Introduction to phase equilibrium in ceramic the American Ceramics Society*. Urbana, illinois. p.p 9-19.
20. Blasinski, H., Kamionowska, U., Kazmierczak J., y Pustelnik, A. 1990 Application of Activated Carbon to Decolouration in the Sugar Industry. II : Investigations of equilibrium and adsorption kinetics. *Adsorption Sci. and Techn.* 7:228-232.
21. Blázquez, G., Hernainz, F., Calero, M., Ruiz-Nunez, M. 2005. Removal of Cadmium Ions With Olive Stones. *Proc. Biochem.* 40:2649–2654.
22. Breck, D., Eversole, W., Milton, R., Reed, T., y Thomas T. 1956. *J. Am. Chem. Soc.* 78:5963-5970.
23. Breck, 1974 Zeolita Molecular Sieves. *Wiley*, New York, 1974, p. 95.
24. Brohan, L., Verbaere, A., y Tournoux, M., 1982. La transformation TiO_2 , (B) - Anatase. *Mat. Res. Bull.* 17:355-361.

25. Bulut, Y., y Baysal, Z. 2006. Removal of Pb(II) from Wastewater Using Wheat Bran. *J of Environ. Manag.* 78:107-113.
26. Brunauer, S. 1945. In: The Adsorption of Gases and Vapours, *Oxford University Press*, London, p. 293.
27. Burger, M., 1981. Air Purification Electrostatic Charcoal Filter and Method", Patente USA # 4244710.
28. Carrot, P., Ribeiro-Carrot, M., Nabais, M., Prates-Ramalho, J. 1997. Influence of Surface Ionization on the Adsorption of Aqueous Zinc Chloride Species by Activated Carbon. *Carbon.* 35(3):403-410.
29. Castillejos, H., Acosta, A., Almanza, J., y Flores, A. 1994. Propiedades y Aplicación de un Nuevo Filtro Cerámico para Aluminio. *Sociedad Mexicana de Fundidores CINVESTAV Unidad Saltillo* 41-46.
30. Chen, W., Feng, X., y Wang, C. 2004. The Interface Properties of Potassium Titanate Whiskers, *Bull of Phys Chem.* 20(8):868-870.
31. Cid-Dresdner, H y Burguer, K. 1962. The Crystal Structure of Potassium Hexatitanate $K_2Ti_6O_{13}$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 117:411-430.
32. Corapcioglu, M., y Huang, P. 1987. The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon. *Water Res.* 21:1031-1044.
33. Costa, E., Calleja, G. y Marijuan, L. 1988. Comparative Adsorption of Phenol, p-Nitrophenol and p-Hydroxybenzoic Acid on Activated Carbon. *Adsorption Sci. Technol.* 5:213-220.
34. Cotton, F y Wilkinson, G. 1997. Clasificación de los ligantes por sus átomos donadores. *Química Inorgánica Avanzada*. México, *Editorial Limusa-Wiley*. ISBN 968-18-1795-8.
35. Crawford, R., Harding, I., y Mainwaring, D. 1993. Adsorption and Coprecipitation of Single Heavy Metal Ions onto the Hydrated Oxides of Iron and Chromium. *Langmuir.* 9:3050-3056.
36. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., y Merebž M. 2002. Selective Adsorption of Chromium VI in Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. *Adv. Environ. Res.* 6:533-540.
37. Das, D., Gaur, V., y Verma, N. 2004. Removal of Volatile Organic Compound by Activated Carbon Fiber. *Carbon.* 42(14):2949-2962.
38. Dash, J. 1975. Films on Solid Surfaces, *Academic Press*, New York, p. 53.

39. Dastgheib, S., y Rockstraw D. 2002. A Systematic Study and Proposed Model of the Adsorption of Binary Metal Ion Solutes in Aqueous Solution onto Activated Carbon Produced from Pecan Shells. *Carbon*. 40:1853-1861.
40. Dean, J., Bosqui, F., y Lannouete, K. 1972. Removing Heavy Metals from Waste Water. *Environ. Sci and Tech* 6(6):518-522.
41. Derbyshire, F., Jagtoyen, M. y Thwaites, M. 1995. In: Porosity in Carbons (*J.W. Patrick, ed.*), Edward, Arnold, London, p. 227.
42. De Lange, R., Keizer, K, Burgraaf, A. 1995. Characterization of Microporous Non-supported Membrane Top-layers Using Physisorption Techniques, *J. of Porous Mat.* 1:139-153.
43. Díaz, A., y Hampshire, S. 2004. Characterisation of Porous Silicon Nitride Materials Produced with Starch. *J. of Eur.Cer. Soc.* 24:413-419.
44. Dion, M., Pifford, Y., y Tournoux, M. 1978. The Tetratitanates $M_2Ti_4O_9$ (*M Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag*) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4:917-918.
45. Do, D., Hu, X., Gray P. y Mayfield, P. 1993. In: Fundamentals of Adsorption, vol. IV (*M. Suzuki, ed.*), Kodansha, Tokyo, p. 145.
46. Domen, K., Kudo, A., Shinozaki, K., Maruya, K., y Onishi T. 1968. *J. Chem. Soc. J. Comm* (1968) 356.
47. Doménech., J, y Muñoz, J. 1987. Photocatalytical Reduction of Cr(VI) over ZnO Powder. *Electrochimica Acta.* 32:1383-1386.
48. Dubrovin, V., Malimonova, S. 1985. Rapid and Efficient Removal of Hg(II) from Aqueous Solution by Potassium Hexa-titanate: A Radiotracer Study. *Radiokhimiya*, 27:247-255.
49. Fergusson, J., 1990. The Heavy Elements Chemistry, Environmental Impact and Health Effect, 1st ed., *Pergamon. Inc.* N.Y 57-63.
50. Fujiki. Y, Komatsu. Y, Sasaki. T. 1984. Hydration and Derivatives of Potassium Ditanate Fibers. *Ceramics* 128:19-23.
51. Gregorová, E., Pabst, W., y Boacenko, I. 2006. Characterization of Different Starch Types for Their Application in Ceramic Processing. *J. Europ. Cer. Soc.* 26(8):1301-1309.

52. Gregorová, E., y Pabst, W. 2007. Porosity and Pore Size Control in Starch Consolidation Casting of Oxide Ceramics—Achievements and Problems, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27:669-672.
53. Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy D., Romig A., Lyman, C., Fiori, C., y Lidshin, E. Chapter: Electron Optics Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis/ A text for Biologists, Material Scientist, and Geologist, Plenum Press, New York and London p.p 21-68 ISBN0-306-44175-6.
54. Gorokhovskiy, A., Escalante J., Sánchez T., y Gutiérrez, C. 2004. Synthesis of Potassium Polytitanate Precursors by Treatment of TiO_2 with Molten Mixtures of KNO_3 and KOH . *J. Eur. Ceram. Soc.* 24:3541-3546.
55. Gratzel, M. (Ed.). 1983. Energy Resources through Photochemistry and Catalysis, Academic Press, New York.
56. Gündoğan, R., Acemioğlu, B., y Alma, M. 2004. Copper (II) Adsorption from Aqueous Solution by Herbaceous Peat. *J. Colloid Interf. Sci.* 269: 303-309.
57. Gupta, S., Ali, I., y Mohan, D. 2003. Equilibrium Uptake and Sorption Dynamics for the Removal of a Basic Dye (Basic Red) Using Low-Cost Adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 265(1): 257-264.
58. Farley, K., Dzombak, D., y Morel, F. 1985. A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides. *J. of Coll. and Interf. Sci.* 106:226-242.
59. Frimmel, F., y Huber, L. 1996. Influence of Humic Substances on the Aquatic Sorption of Heavy Metals on Defined Minerals Phases. *Environ. Inter.* 22:507-517.
60. Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J., y Yang, J. 2006. Remoción de Plomo(II) y cobre(II) de Soluciones Acuáticas por Arena Recubierta de Óxido de Manganeso - I. Caracterización y Estudio Cinético. *J. of Haz. Mat.* 137(1):384-395.
61. Harada, M., Sasaki, T., Ebina, Y., y Watanabe, M. 2002. Preparation and Characterizations of Fe-O Ni-Substituted Titania Nanosheets as Photocatalysts. *J. Photochem. and Photobiol. A Chem.* 148:273-276.
62. Hazardous Materials and Wastewaters (Libro): Treatment, removal and analysis. Allison A. Lewinsky. *Journal of Materials Science* 30 (1995) 5307-5312.

63. Hisonori, S., Mitsuyoshi, K., y Kinichi, A. Diesel Exhaust Gas Particulate Filters (Mitsushita Electrical Industrial) Patent No. JP 62057624.
64. Ho, Y., y McKay, G. 1999. The Sorption of Lead(II) Ions on Peat. *Wat. Res.* 33:578–584.
65. Isobe, T., Tomita, T., Kameshima, Y., Nakajima, A., y Okada, K. 2006. Preparation and Properties of Porous Alumina Ceramics With Oriented Cylindrical Pores Produced by an Extrusion Method *J. Eur. Cer. Soc.* 26:957-960.
66. Izawa, H., Kikkawa, S., y Kolzumi, M. 1982. Ion Exchange and Dehydration of Layered Titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. *J. Phys. Chem.* 86(25):5023–5026.
67. Jia, Y., y Thomas, K. 2000. Adsorption of Cadmium Ions on Oxygen Surface Sites in Activated Carbon. *Langmuir.* 16:1114-1122.
68. Kadirvelu, K., Senthilkumar, P., Thamaraiselvi, K., y Subbram, V. 2002. Activated Carbon Prepared from Biomass as Adsorbent: Elimination of Ni(II) from Aqueous Solution. *Bioresour. Technol.* 81:87-90.
69. Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., y Açıkyıldız, M. 2006. Adsorptive Removal of Phosphate from Aqueous Solutions Using Raw and Calcinated Dolomite. *J. Haz. Mat.* 6:273–279.
70. Kang, S., Jang, H., Kim, Y., Ki, B., Kim, A., y Jung M. 2007. Study on the Growth of Potassium Titanate Nanostructures Prepared by Sol-Gel-Calcination Process. *Mat. Lett.* 71:473-477.
71. Katsumata, H., Kaneco, S., Inomata, k., Itho, K., Funasaka, K., Masuyama, K., Suzuki, T., y Ohta, K. 2003. Removal of Heavy Metals in Rising Wastewater from Plating Factory by Adsorption with Economical Viable Materials. *J. Environ.l Manag.* 69:187-191.
72. Kim, Y., Atherton, S., Brigham, E., Mallouk, T. 1993. Sensitized Layered Metal Oxide Semiconductor Particles for Photochemical Hydrogen Evolution from Nonsacrificial Electron Donors. *J. Phys. Chem.*, 97(45): 11802–11810.
73. Kim, M., Bae, Y., Ahn, H., y Lee, C. 2004. Comparison of Adsorption Dynamics in Kinetic and Equilibrium Beds in Hydrogen Ternary System. *Sep. Sci. and Technol.* 39(13):2951 - 2976
74. Klein, M. 1985. Filtering Device for Treating Contaminated Aqueous Solutions. U.S Patent 4505823. pp 11.

75. Kotas, J., Stasicka, Z. 2000. Chromium Occurrence in the Environment and Methods of its Speciation. *Environ. Pollut.* 107:263-283.
76. Konnai, H., Suzuki, Y., y Aso, Y. 2000. 6,036,938, USA Patent "Potassium Titanate Substantially Free Of Respirable.
77. Konnai, H. 2002. 6,335,096 B1, USA Patent "Potassium Titanate Fine Particles."
78. Konnai, H. (2003) 6,579,619 B1, USA Patent "Potassium Titanate Powder.", USA June 17.
79. Kroh, L., Jalyshko, W., y Haseler, J. 1996. Non-Volatile Reaction Products by Heat Induced Degradation of α -Glucans. I: Analysis of Oligomeric Maltodextrins and Anhydrosugars. *Starch/Staerke.* 48:426-433.
80. Kula, I., Ugurlu, M., Karaoglu, H., y Celik, A. 2008. Adsorption of Cd(II) Ions from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared from Olive Stone by $ZnCl_2$ Activation, *Biores. Technol.* 99:492-501.
81. Kumar, U., y Bandyopadhyay, M. 2006. Sorption of Cadmium from Aqueous Solution Using Retreated Rice Husk. *Biores. Technol.* 97:104-109.
82. Kudo, A., Sayama, K., Tanaka, A., y Onishi, T. 1989. Nickel-Loaded $K_4Nb_6O_{17}$ Photocatalyst in the Decomposition of H_2O into H_2 and O_2 : Structure and Reaction Mechanism. *J. Catal.* 120:337-342.
83. Kudo, A., y Kondo, T. 1997. Photoluminescent and Photocatalytic Properties of Layered Caesium Titanates, $Cs_2Ti_nO_{2n+1}$ ($n=2, 5, 6$). *J. Mater. Chem.* 7(5):777-780.
84. Laurentin, A., Cardenas, M., Ruales, J., Pérez, E., y Tovar, J. 2003. Preparation of Indigestible Pyrodextrins from Different Starch Sources. *J. Agric. Food Chem.* 51(18):5510-5515.
85. Larbot, A., Bertrand, M., Marre, S., y Prouzet, E. 2003. Performances of Ceramic Filters for Air Purification. *Sep. and Purif. Technol.* 32:81/8.
86. Li, G., Wang, G., y Hong, J. 1999. Synthesis of $K_2Ti_6O_{13}$ Whiskers by Method of Calcination of KF and TiO_2 Mixtures. *Mat. Res. Bull.* 34(14)(15):2341-2349.
87. Lyckfeldt, O., y Ferreira, J. 1998. Processing of Porous Ceramics by Starch Consolidation. *J. Eur. Cer. Soc.* 18:131-140.

88. Longsdail, D., y Mills, A. 1985. Ion Exchange and Solvent Extraction in Nuclear Fuel Cycle. *Soc. Chem. Ind.*, Ellis Harward. Ltd. West Sussex.
89. López, J., Moreno, C., Guerrero, A., y Rodríguez, F. 1982. Effect of Carbon-Oxygen and Carbon-Sulphur Surface Complexo on the Adsorption of Mercuric Chloride in Aqueous Solution by Activated Carbons. *J. Chem. Technol. Botechnol.* 32:575-579.
90. Low, K., Lee, C., y Liew, S. 2000. Sorption of Cadmium and Lead from Aqueous Solutions by Spent Grain. *Process. Biochem.* 36:59-64.
91. Lowary, T., y Richards, G. 1991. Cycloheptaamylose as a Model for Starch in the Pyrolysis of Polysaccharides. *Carbohydr. Res.* 1991:157-166.
92. Luckchis, G. M (1973) *Chem. Eng.* 80:111
93. Magalhaes, L., Gouveia, A., y Fernandes, R. 2001. Synthesis of New Compounds Involving Layered Titanates and Niobates with Copper. *J. All. Comp.* 319:94-99.
94. Manual de operación del equipo Autosorb Quantachome Autosorb-1 AS1 WIN Version 1.52.2005. P/N05061 Rev. A.
95. Marsh, H., Heintz, E., y Rodríguez-Reinoso, F. 1997. In: *Introduction to Carbon Technologies*, Publicaciones de la Universidad de Alicante, España.
96. Masaka, K., Kusuda, K., y Takao, Y. Porous Ceramic (Mitsushita Electrical Industrial Patent No. 1P62057624.
97. Mashahito, M. 1998. JPN. Kokay Tokkyo Koho. Manufacture of Porous Ceramic Patente # 114:191062.
98. Michaels, A.J. 1952. *Ind. Chem. Washintong.* D.C 44.
99. Mills, E., and Wilson. D. 1878. On potable waters. *J Chem. Soc. Trans.* 33:57-69.
100. Mishra, S., y Upadhyaya, S. 1995. Rapid and Efficient Removal of Hg(II) from Aqueous Solution by Potassium Hexatitanate a Radiotracer Study, *J of Radioanal. and Nucl. Chem.* 189(2):247-256.
101. Mishra, S., y Srinivasu, N., 1993. Ion Exchangers in Radioactive Waste Management. Part IV: Radiotracer Studies on Adsorption of Baim Ions on Potassium Titanates. *Radiochim. Acta.* 61:47-52.

102. Mishra S., Singh, V., y Tiwari, D. 1998. Radiotracer Technique in Adsorption Study: Part XVII. Removal Behaviour of Alkali Metal (K and Li) Titanates for Cd(II). *Appl. Radiat. Isot.* 49:1467-1475.
103. Marsh, H., y Rodríguez-Reinoso, F. 2006. Applicability of Activated Carbon. *Elsevier*. Ed. Activated Carbon. 1a 383-398. Impreso en Inglaterra.
104. Martens, J., Souverijns, W., Van Rhijn, W., y Jacobs, P. 1997. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis, I (G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, eds), *Wiley-VCH*, Weinheim, 324-340.
105. Martins, R., Pardo, R., y Boaventura, R. 2004. Cadmium(II) and Zinc(II) Adsorption by the Aquatic Moss *Fontinalis Antipyretica*: Effect of Temperature, pH and Water Hardness. *Wat. Res.* 38:693-699.
106. Mestres, C., Matencio, F., Pons, B., Yajid, M., y Flíedel, G. 1996. A Rapid Method for the Determination of Amylose Content by Using Differential-Scanning Calorimetry. *Starch/staerke.* 48:2-6.
107. Matsumoto, Y., Adachi, H., y Hombo, J. 1993. New Preparation Method for PZT Films Using Electrochemical Reduction. *J. Am.Ceram. Soc.* 76:769-772.
108. Mohan, D., y Singh, K. 2002. Single- and Multi-Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse—An Agricultural Waste. *Wat. Res.* 36:2304-2318.
109. M. Mohapatra, H., y Gupta, R. 2005. Concurrent Sorption of Zn(II), Cu(II) by *Oscillatoria Angustissima* as a Function of pH in Binary and Ternary Metal Solutions. *Biores. Technol.* 96:1387-1398.
110. Montanaro, L. 1999. Durability of Ceramic Filters in the Presence of Some Diesel Soot Oxidation Additives. *Cer. Int.* 25:437-445.
111. Moon, J., Kim, H.T., Shul, Y., Lee, E., y Yoo, J. 2000. Ion Exchange Behaviour of Potassium Titanate for Mixed Solution of Sr and Cs. *Hwahak Konghak* 38:847-852.
112. Nakamoto, K. 1978. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, New York.
113. Nunes, L., Cardoso, V de A., y Airoidi, C. 2006. Layered Titanates in Alkaline, Acidic and Intercalated with 1,8-octyldiamine Forms as Ion-Exchangers with Divalent Cobalt, Nickel and Copper Cations. *Mat. Res. Bull.* 41:1089-1096.

114. Naseem, R., y Tahir, S., 2001. Removal of Pb(II) from Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite as an Adsorbent. *Wat. Res.* 35:3982–3986.
115. Norma JIS R-3520, (1983) Water Resistance Test, Japón.
116. Norma GOST 10134-82.(1962) Inorganic and Glass-Ceramic Materials, Method for the Determination of Chemical Resistance, Rusia.
117. Normas Oficiales Mexicanas en materia de protección vigentes 2001. Gaceta ecológica numero 058, Instituto Nacional de Ecología. Distrito Federal. México p.p 70-72.
118. Özcan, A., Öncü, E., y Özcan, A., 2006. Adsorption of Acid Blue 193 from Aqueous Solutions onto DEDMA-Sepiolite. *J. Hazard. Mater. B* 129:244–252.
119. Orr, C., y Dalla Valle, J. 1959. Fine Particle Measurement, *Macmillan*, New York.
120. Ogawa, H., Takashashi, S., Itoi, N., y Inada, K. 2004. Patente U.S.A No. 6,677,041 B1, "Platy Potassium Titanate, Process for Producing the Same, y Friction Material", USA January 13, 2004.
121. Pabst, W., Týnová, E., Mikac, J., Gregorová, E., y Havrda, J. 2002. A Model for the Body Formation in Starch Consolidation Casting. *J. Mater. Sci. Lett.*, 21:1101–1103.
122. Paulino, A., Tessari, J., Nogami, E., Lenzi, E., y Nozaki, J. 2005. "Lipid Increase Induced by Lead Accumulation in *Tilapia Oreochromis Niloticus*", *Environ. Contam. Toxicol.* Vol 75 No. p.p1 42–49.
123. Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., y Veglio, F. 2003. Metal Speciation and pH Effect on Pb, Cu, Zn and Cd Biosorption onto *Sphaerotilus Natans*: Langmuir-Type Empirical Model, *Wat. Res.* 37:627-633.
124. Parmon. V., and Zamareav, K., 1989. "Photocatalysis in Energy Production," *Photocatalysis Fundamentals and Applications*, Serpone, N. and Pelizzetti. E., eds. *Wiley - Interscience*, New York, NY. p.p 1565-1602.
125. Paulino, A., Minasse, F., Guilherme M., Reis A., Muniz, E., y Nozaki, J. 2006. Novel Adsorbent on Silkworm Chrysalides for Removal of Heavy Metals from Wastewaters, *J. of Coll. and Interf. Sci.* 301 (2),(6):479-487.

126. Pall, D., Estates, R., Keedwell, C. 1971, Microporous Fibrous Sheets Usefull For Filters and Apparatus and Method of Forming the same. Patente # 3,573158, Estados Unidos.
127. Peng, H., Fan. J., Evans, G., y Busfield J. 2000, Microstructure of Ceramic Foams. *J.Eur. Ceram. Soc.* 20(7):807-813.
128. Qadeer, R., and Saleem, M. 1997. Adsorption of UO_2^{2+} Ions on Activated Charcoal : pH Effect. *Adsorption Sci. Techn.* 15:373-376.
129. Qipe W, Xiujian. Z, Meijuan. L, (2003). In Situ Starch Solifying Formation Process to Prepare Ceramic Biscuit. CN 1436753.
130. Radovic, L., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. 2000. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions. In: Chemistry and Physics of Carbon, Ed. Radovic L.R. Marcel Dekker Inc. New York, 27:227-405.
131. Ramesh, A., Lee, D., y Wong, J., 2005. Thermodynamics Parameters For Adsorption Equilibrium of Heavy Metals and Dyes from Wastewater with Low Cost Adsorbents. *J. of coll. and interf.* 29:588-592.
132. Ruthven, D. 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Cap: Diffusion in Porous Media. Ed. John Wiley, New York, p. 124.
133. Sánchez, T. 2003. "Modificación de estructura y propiedades de materiales óxidos vítreos y cristalinos por tratamiento de mezclas de diferentes nitratos fundidos", Tesis de Maestría en Ingeniería Cerámica, Cinvestav Saltillo.
134. Sánchez, T., Gorokhovskiy, T., y Escalante, J. 2008. Molten Salt Synthesis and Characterization of Potassium Polytitanate Ceramic Precursors with Varied TiO_2/K_2O Molar Ratios. *J. Am, Ceram, Soc.* 91 :3058-3065.
135. Sandoval, M., Camerucci, M., Cavalieri, A., y Sian, A. 2007. Conformado por Consolidación Directa con Almidón de Precursores de Materiales Porosos de Cordierita. 51º Congreso Brasileño de Cerámica. Salvador B.A. Argentina.
136. Saggio-Woyanski, J., Scott, C., y Minnear W. 1992. Processing of Porous Ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71:1674-1682.
137. Sarin, V., y Pant, K., 2006. Removal of Chromium from Industrial Waste by Using Eucalyptus Bark. *Biores. Technol.* 97:15-20.

138. Sasaki, T., Watanabe, M., Komatsu, y Fujiri, Y. 1985. Layered Hydrated Titanium Dioxide: Potassium Ion Exchange and Structural Characterization *Inorg. Chem.* 24:2265-2271.
139. Sasaki, T., Watanabe, M., Fujiri, Y., y Kitami, Y. 1994. Synthesis, Structural Characterization, and some chemical properties of a fibrous titanate with a novel layer/tunnel intergrown structure layered *Inorg. Chem.* 6:1749-1756.
140. Sayama, K., A. Tanaka., Domen, K., Maruya, K y Onishi, T. 1990. "Photocatalytic Decomposition of Water Over a Ni-Loaded $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ Catalyst." *J. Catal.* 124:541-547.
141. Shibata, M., Kudo, A., Tanaka, A., Domen, K., Maruya, K., y Onishi, T. 1987. Photocatalytic Activities Of Layered Titanium Compounds and Their Derivatives for H_2 Evolutions From Aqueous Methanol Solutions. *Chem. Lett.* 124:1017-1018.
142. Singh, D., y Rawat, N. 1997. Adsorption of Heavy Metals Ion on Treated an Untreated Low-Grade Bituminous Coal. *Indian J. Chem. Technol.* 4:39-41.
143. M. Shirkhazaden, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 16.
144. Simmons, J., El-Bayoumi O., 1993. Experimental Techniques of Glass Science, *The American Ceramic Society*, Westerville, Ohio.
145. Schmitz-Dumont., O, Reckhard., H(1964) En: (Eds):Levin E.M, McMurdie. Phase Diagram for Ceramists. American Ceramic Society, Columbus, O.H.
146. Saracco, G., y Montanaro, L. 1995. Catalytic Ceramic Filters for Flue Gas Cleaning. Preparation and Characterization. *Ind. Eng. Chem Res.* 34:1471-1479.
147. Shaler, A., y McLean, D. 1977. Adsorbent body and method for making the same. *Patente No 4 061, 807*. Dic 6. Estados Unidos.
148. Shukla, S., y Pai, R. 2005. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on Dye Loaded Groundnut Shells and Sawdust. *Separation and Purification Technology.* 43:1-8.
149. Sing, K., y Williams, R. 2004. Empirical Procedures for the Analysis of Physisorption Isotherms. *Ads. Sci. and Technol.* 22(10): 773-782.

150. Startin, A., y Elliott, G. 2001. Treating Industrial Hot Gases with Ceramic Filters. *Filtration and Separation*. 10:38-40. Elsevier Science Ltd.
151. Stumm, W. 1989. Aquatic Surface Chemistry; *Wiley Interscience*: New York.
152. Sumiyoshi, I. 1986. Ceramic filter tubes. Patente USA # 4587016.
153. Switzer, J., Shane, M., y Phillips, R. 1990. Electrodeposition of Nanomodulated Ceramic Thin Films. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 180 (Better Ceram. Chem. 4):1053-1059.
154. Tian., J., Tian., J.M. 2001. Preparation of Porous Hydroxyapatite, *J. Mater. Sci.* 36(12),:3061-3066.
155. Tan, S., Zhang, Y., y Gong, H. 2007. Investigation on $K_2Ti_4O_9$ Whisker Absorbent and Applications in Heavy Metal Ions Removal *J. of Wat. and Env. Tech.*, .5(1):13-18.
156. Thomas, J., y Theocharis, C. 1989. Clays, Zeolites, and Other Microporous Solids for Organic Synthesis In: *Modern Synthetic Methods*, (R. Scheffold, ed.), Springer-Verlag, Berlin, 5:249-261.
157. Thomas, J., (1995) *Faraday Discuss.* 100, C9.
158. Thomy, A., y Duval, X., 1969, Adsorption of simple molecules of the surface of exfoliated graphite. Origin and complexity of adsorption isotherms. *J. Chim. Phys.* 66.
159. Uang, C., Lin, Y., y Lu F., 1999. Dynamic Adsorption of Organic Solvent Vapors onto a Packed Bed of Activated Carbon Cloth. *Sep. Sci. and technol.* 34(4):555-570.
160. Van Damme, H., Levitz, P., Fripiat, J., Alcover, J., Gatineau, L., y Bergaya, F. 1985. In: *Physics of Finely Divided Matter* (N. Boccara and M. Daoud, eds), Springer-Verlag, Berlin, p. 24.
161. Van-Olphen., H. 1976. In: Characterization of Powder Surfaces (Parfitt, D and Sing K, eds.), *Academic Press*, London, p. 428.
162. Veli, S., y Pekey, B. 2004. Removal of Copper from Aqueous Solutions by Ion Exchange Resins. *Fresenius Environmental Bulletin.* 13:244-250.

163. Villora, J., Callejas, P., y Barba, M. 2004. Influencia del Procesamiento de Materiales Cerámicos en su Comportamiento Como Adsorbente de Iones de Aguas Industriales, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 43:75-79.
164. Wallenberg, L., Sanati, M., y Andersson, A. 1990. On the TRANSFORMATION Mechanism of $K_2Ti_4O_9$ to TiO_2 and Formation of Microvoids, *Microsc. Microanal Microstruct.* 1:357-364.
165. Washburn, E. 1921. Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material *Proc. Nat. Acad Sci.* 7:115-116.
166. Watts, J. 1970. $K_3Ti_8O_{17}$, A New Alkali Titanate Bronze, *J. Sol. St. Chem.* 1:319-325.
167. Weng, C., 2002. Removal of Nickel(II) from Dilute Aqueous Solution by Sludge-Ash. *J. Environ. Eng., ASCE* 128:716-722.
168. Weber, W. 1972. Physicochemical processes for water quality control "Kinetics of Adsorption in Columns of Fluidized Media," *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, 37, 4, 425. Weber, WJ, Jr. *SERIE: Environmental science and technology*, New York Wiley-InterScience.
169. Wurzburg, O. 1986. Converted Starches. En *Modified Starches: Properties and Uses*; Wurzburg O. B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, pp. 17-40.
170. Yadava, K., Tyagi, B., y Singh, V. 1991. Effect of Temperature on the Removal of Lead (II) by Adsorption on China Clay and Wollastonite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 51:47-60.
171. Ju, Ch., Wang, Y., Ye, J., y Huang, Y., 2008. Modified-starch consolidation of alumina ceramics. Ed. Wuhan University of Technology-- *Materials Science Edition* 23(4):558-561.
172. Yang, J., Zhang, G., y Ohji, T. 2001. Porosity and Microstructure Control of Porous Ceramics by Partial Hot Pressing, *J. Mater. Res.* 16:1916-1918.
173. Yardim, M., Budinova, T., Ekinci, E., Petrov, N., Razigorova, M., y Minkova, V. 2003. Removal of Mercury(II) From Aqueous Solution by Activated Carbon Obtained From Furfural. *Chemosphere*: 52:835-841.
174. Yeh, Y., Seng, T., y Chang, D. 1990. Porous Ceramic Humidity Sensor. *J of Am. Cer. Soc.*

175. Yoneyama, H., Yamashita, Y., y Tamura, H. 1979. Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Dichromate on n-Type Semiconductor Catalysts. *Nature*. 282:817-818.
176. Youssef, A., Wakil, A., Sharkawy, E., Farag, A., y Tollan, K. 1996. Adsorption of Heavy Metals on Coal-Based Activated Carbons *Adsorption Sci. Technol.* 13:115-122.
177. Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S., y Dorris K. 2000. The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Copper. *J. Hazard. Mater.* 80:33-42.
178. Zhao, M., y Duncan, J. 1998. Bed-Depth-Service-Time Analysis on Column Removal of Zn²⁺ Using *Azolla Filiculoides*, *Biotechnol. Lett.* 20 (1):37-39.
179. Zhang, Y., Qin, Ch., y Inner, J. 2006. Processing Multi-Channel Alumina Membranes by Tape Casting Latex-Based Suspensions. *Ceram. Inter.* 32:811-818.
180. Zheng, S., Yin, D., Miao, W., y Anderson, G. 1998. Cr(IV) Photoreduction Catalysed by Ion-Exchangeable Layered Compounds, *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 117:105-109.
181. Zhitomirsky, I., Gal-or, L., y Kohn, A. 1995. Electrodeposition of Ceramic Films from Non-Aqueous and Mixed Solutions. *J. of Mat. Sci.* 30:5307-5312.
182. Zouboulis, A., y Kydros, K. 1993. Use of Red Mud for Toxic Metals Removal: In the Case of Nickel. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 58:95-101.
183. International atomic energy agency, operation and control of ion exchange processes for treatment of radioactive wastes, technical reports series No. 78, IAEA, Vienna (1967).
184. International atomic energy agency, treatment of low- and intermediate-level liquid radioactive wastes, technical reports series No. 236, IAEA, Vienna (1984).
185. International atomic energy agency, waste treatment and immobilization techniques involving inorganic sorbents, IAEA-TECDOC-947, Vienna (1997).

Síntesis y caracterización de adsorbentes cerámicos basados en polititanatos de potasio y vidrio $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$

MIGUEL ÁNGEL AGUILAR-GONZÁLEZ ^{ab} ALEXANDER GOROKHOVSKY ^a
ALFREDO AGUILAR-ELGUEZABAL ^b, JOSÉ IVÁN ESCALANTE-GARCÍA ^a

^a Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Saltillo, Coahuila, México

^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua México

Se fabricaron materiales cerámicos porosos con una composición de 42,5-48,5% polititanato de potasio (sintetizado en sales fundidas), 1,5-7,5% de vidrio $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ y 50% de almidón de patata. Las muestras se obtuvieron por extrusión de las pastas, secado y sinterizado a 1100 °C. La caracterización estructural de los materiales se realizó por microscopía óptica y electrónica, difracción de rayos X, métodos de porosimetría por intrusión de mercurio y de adsorción/desorción de nitrógeno sobre la superficie del sólido (BET). La relación óptima del contenido de polititanato de potasio: vidrio fue de 9:1, en base a los mejores resultados de resistencia mecánica. El vidrio funciona como ligante cerámico y participa en la modificación de la estructura del titanato de potasio fibroso obtenido durante la sinterización; la presencia de vidrio transforma la estructura del tetratitanato de potasio, obtenido sin vidrio, en una estructura similar al hexatitanato de potasio. Se encontró que el material sinterizado presenta una superficie específica considerable (1,24 m²/g), poros de transporte con diámetro promedio de 35 μm y meso-poros con diámetro promedio de 2,3 nm. Además, el material producido tiene buenas propiedades de adsorción de metales pesados como el Pb y puede recomendarse como un adsorbente comercial.

Palabras clave: Material adsorbente, titanato de potasio, sinterización, cerámica porosa

Synthesis and characterization of ceramic adsorbents based on potassium polytitanates and $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ glass

Porous ceramic materials based on 42.5-48.5 potassium polytitanate (obtained by molten salt synthesis), 1.5-7.5 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ glass and 50 potato starch, were produced by extrusion of the pastes, which were further dried and sintered at 1100 °C. The structural characterization of the ceramic materials was carried out by optical and electron microscopy, X-ray diffraction and methods of nitrogen adsorption and mercury intrusion porosimetry. The optimal weight ratio of the potassium polytitanate:glass was 9:1, which was selected based on the highest compressive mechanical of the materials produced. During the sintering process, the presence of the glass promotes the binding of fibrous potassium titanate crystals and favors modification of their structure from potassium tetratitanate (obtained without glass admixtures) to a structure similar to potassium hexatitanate. It is shown that the produced ceramic materials have a high internal surface area (1.24 m²/g) and, in addition to the transport pores with average diameter of 35 μm, have meso-pores with an average diameter of 2.3 nm. The developed material showed high capability of adsorption of heavy metals like Pb and could be recommended as a highly efficient adsorbent.

Keywords: Adsorbents, potassium titanate, sintering, porous ceramics

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos porosos poseen un gran potencial para muchas aplicaciones químicas, térmicas y mecánicas entre muchas otras; además, poseen características que les dan ventajas sobre los materiales metálicos o poliméricos. Los cerámicos porosos tienen su principal aplicación como aislantes térmicos, filtros, membranas, materiales adsorbentes y biocerámicos. Los requerimientos para la matriz cerámica y la estructura porosa varían dependiendo del tipo de aplicación; por ejemplo, para aislantes térmicos la porosidad debe encontrarse cerrada, mientras que para los materiales adsorbentes se recomienda utilizar una porosidad abierta.

La remoción de metales pesados de soluciones acuosas, provenientes de procesos industriales tales como la fabricación de: productos textiles, papel, pinturas, baterías,

etc., representa una materia importante en el campo de la salud pública y el medio ambiente. Por ejemplo, el plomo daña el sistema nervioso central humano y desbalancea los organismos jóvenes (1). El carbón activado es el material adsorbente que tiene la más alta efectividad de eliminación de metales pesados de aguas negras; sin embargo, su aplicación industrial está limitada por su alto costo (2); por esta razón, en la última década se han desarrollado intensamente materiales adsorbentes alternativos (3-5).

Un problema vigente es la obtención de materiales adsorbentes que combinen óptimamente su costo y efectividad, y que además posean propiedades mecánicas adecuadas que permitan su fácil manipulación. Los materiales cerámicos tienen buenas propiedades mecánicas y durabilidad

química; sin embargo, sus propiedades de adsorción no son adecuadas.

Los titanatos de potasio como el $K_2Ti_6O_{13}$ y especialmente el $K_2Ti_4O_9$, son materiales que han mostrado altas propiedades de adsorción de iones de metales pesados (Hg, Cd, Ba, Cr, Ni, Cu y Co) en soluciones acuosas (6-8). Por otro lado, los cristales de hexa-titanato de potasio ($K_2Ti_6O_{13}$) presentan buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, en dichos trabajos previos los titanatos de potasio se aplicaron como adsorbentes en forma de polvos finos, las cuales no son prometedoras para usarlos como materiales adsorbentes comerciales presentados tradicionalmente como gránulos o cilindros.

La producción de materiales adsorbentes comerciales (granulados) de titanatos de potasio cristalinos presenta problemas por la ausencia de fase vítrea en la estructura obtenida después del proceso de sinterizado. Para el caso de probetas cilíndricas cerámicas de titanatos de potasio fibrosos se obtuvieron buenas propiedades mecánicas solamente mediante la aplicación de altas cargas a compresión (9), lo cual excluyó la posibilidad de producir cerámica porosa.

Existen varios métodos para la producción de materiales cerámicos con porosidad abierta, tales como el método de la esponja polimérica (10), en el cual se infiltra una suspensión cerámica en una esponja, se continua con un tratamiento de secado y otro térmico. Existen también procesos en los que se utilizan materiales orgánicos, para producir réplicas de estructuras macroporosas de espumas que contienen poros interconectados (11-14). También se han utilizado agentes que se descomponen o reaccionan para formar estructuras porosas después de un ciclo de tratamiento térmico. Los mejores resultados se han obtenido con la utilización de almidón como formador de estructuras porosas en cuerpos cerámicos, como resultado de un tratamiento térmico (15). Actualmente se producen materiales cerámicos porosos de alúmina, zirconia, titania e hidroxiapatita con excelentes resultados.

En investigaciones previas (9), se reportó el desarrollo de nuevos tipos de titanatos de potasio llamados "polititanatos de potasio" (PTP), obtenidos mediante la ruta de sales fundidas. Los polititanatos de potasio semicristalinos obtenidos son de bajo costo y de fácil manejo en las operaciones comunes de tecnología cerámica; adicionalmente, no representan riesgos para la salud en su manejo debido a su morfología laminar. El tratamiento térmico de dichos materiales a temperaturas desde 900 hasta 1300° C permite la recristalización con la formación de tetratitanato y/o hexatitanato de potasio, en función de las relaciones molares relativas de $[TiO_2]/[K_2O]$ en el PTP usado. Esta combinación de tales compuestos permitiría la producción de materiales cerámicos que se caracterizarían por sus altas y controladas propiedades mecánicas, al estar presente el $K_2Ti_6O_{13}$, y de adsorción, por la presencia de $K_2Ti_4O_9$. Por lo anterior, puede esperarse que los materiales cerámicos porosos, obtenidos a base de polititanatos de potasio con relaciones molares desde 4 hasta 6 de $TiO_2:K_2O$, podrían ser buenos adsorbentes comerciales ya que se combinarían la estabilidad mecánica y las propiedades de adsorción.

Sin embargo, para que los materiales cerámicos porosos posean altas propiedades mecánicas, es deseable la presencia de una fase vítrea que funcione como ligante y ayude a la sinterización. En el presente estudio se desarrolló una técnica innovadora para elaborar materiales cerámicos porosos con buenas propiedades mecánicas y de adsorción a partir de la mezcla de polititanatos de potasio, almidón de patata y vidrio $SiO_2-B_2O_3-R_2O-Al_2O_3$, por el método de extrusión convencional

con un ciclo de tratamiento térmico posterior. .

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se utilizaron las siguientes materias primas para producir los adsorbentes. El PTP se usó como formador de tetratitanato de potasio, como fase principal de material cerámico sinterizado. La síntesis del PTP se realizó de acuerdo con la referencia (9), mediante el tratamiento térmico de una mezcla de TiO_2 (anatasa, 10%), KOH (8%) y KNO_3 (88%) a 500 °C durante 1 hora. Todos los porcentajes referidos en el documento son en peso, al menos que se especifique otra cosa. El producto obtenido se lavó en agua destilada para eliminar vestigios de sales fundidas, posteriormente se secó a 90°C durante 2 h al aire.

Se seleccionó el vidrio de laboratorio tipo Pyrex® (sistema $SiO_2-B_2O_3-R_2O-Al_2O_3$) como ligante cerámico por su alta resistencia química y térmica; el vidrio se procesó previamente en un molino planetario de bolas. El almidón se obtuvo del proceso de lavado de patatas para elaborar frituras (Sabritas Inc.), éste se usó en la mezcla de materias primas como un componente formador de poros. Los materiales se caracterizaron en dos etapas, primero los de partida y posteriormente los cuerpos extruídos con y sin tratamiento térmico. Finalmente se evaluaron sus propiedades de adsorción de plomo en soluciones acuosas de $Pb(NO_3)_2$.

2.2. Producción de material cerámico adsorbente

Las pastas para la fabricación de gránulos de material cerámico en verde se prepararon con (50-x)% de PTP, x% vidrio (x=1,5-7,5) y 50% de almidón, con adiciones de 40% de agua destilada con respecto al peso de los sólidos. Las cantidades de almidón y agua se seleccionaron de acuerdo con (15) como óptimas para producir materiales cerámicos con alta porosidad abierta. La proporción óptima entre el PTP y el vidrio se seleccionó basándose en datos de experimentos preliminares realizados para definir la cantidad mínima de vidrio necesaria para obtener una resistencia mecánica aceptable. Todos los componentes se mezclaron hasta obtener una pasta homogénea y se fabricaron cilindros cerámicos en verde con un extrusor manual. Las dimensiones de los cuerpos extruídos fueron de 0.5 cm de diámetro por 2 cm de largo. La primera etapa del tratamiento térmico de los cuerpos cerámicos preparados en verde se realizó a 65 °C durante 1 hora, con la finalidad de promover la inflamación de los gránulos de almidón (16) y generar espacios en la matriz cerámica. La segunda etapa del tratamiento térmico se realizó a 1100 °C (9) en un horno eléctrico durante 30 minutos, con una velocidad de calentamiento y posterior enfriamiento de 3 °C/min.

2.3. Caracterización

Para definir el tamaño promedio de partículas de almidón, polititanato de potasio y vidrio, se utilizó un analizador de imágenes (Image Pro Plus) adaptado a un microscopio óptico (Olympus, Vanox HMT3). Los materiales se prepararon dispersando 10 mg de muestra en 2 ml de etanol grado reactivo analítico en baño ultrasónico (Beckman 500) durante

30 minutos, se tomó una gota de la muestra y se fijó en un portamuestras de vidrio; la muestra se recubrió con oro electrolítico en una evaporadora de vacío (JEOL JEE400). La medición se realizó por el método de intersección de líneas, se tomaron 20 partículas por campo en un total de 20 campos.

La identificación de las fases cristalinas en las materias primas de partida y los materiales sintetizados y sinterizados se realizó por difracción de rayos X (DRX, Philips, X'pert) de geometría Bragg-Brentano, utilizando la radiación K_α del Cu y monocromador secundario (filtro de Ni) trabajando a 40 kV y 30 mA. Los registros se efectuaron de 5 a 80° (2 θ), con un paso de 0.05° (2 θ) y un tiempo de conteo de 5 s. La estructura de los materiales se investigó con un microscopio electrónico de barrido (MEB, Philips XL30, ESEM ambiental, equipado con accesorios de Espectroscopía por dispersión de energía, EDS), operado a 30 kV.

La resistencia a la compresión se midió con una máquina hidráulica (Controls, Sercom 7) usando una celda de 15kN y una velocidad de carga de 100 N/s. Se ensayaron 6 cilindros de cada muestra de material adsorbente producido con diferentes adiciones de vidrio, se reportó el promedio y la desviación estándar. La densidad de los materiales adsorbentes se determinó utilizando el principio de Arquímedes, utilizando tolueno de 99.5% de pureza; las mediciones se hicieron a 25°C en una balanza analítica (Ohaus, Explorer).

La superficie específica se determinó en un equipo (Quantachrome Autosorb1C, Asic-xtcd6) utilizando el principio de adsorción/desorción de una monocapa de nitrógeno en la superficie del sólido, basándose en los métodos de Brunauer-Emmet-Teller (BET) y de análisis de micro-poros (MP) (17). La distribución de tamaño de poros fue investigada mediante porosimetría por intrusión de mercurio (PIM, Pore Master 60 GT).

La cinética de adsorción del Pb(II) presente en las soluciones acuosas se determinó en un espectrómetro de emisión atómica (ICP, Thermo elemental Thermojarrel Ash, modelo Iris Intrepid II). El espectrómetro se calibró con estándares certificados NIST.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Identificación de los materiales de partida y materiales en verde

En la Figura 1 se muestran las imágenes de las materias primas de partida. Los datos obtenidos con el de analizador de imágenes indican que el PTP tiene morfología irregular, con partículas laminares (tamaño promedio de 5 μm) formando agregados de hasta aproximadamente 100 μm y con un promedio 32 μm ; el almidón presenta morfología elipsoidal con granulos de tamaños entre 3-100 μm y promedio de 34 μm , y el vidrio está formado por partículas de morfología angular y tamaño de 3-200 μm y promedio de 64 μm .

La caracterización por EDS del PTP indicó una relación molar de $\text{TiO}_2\text{:K}_2\text{O} = 4,1$. La composición del vidrio usado determinada por ICP fue: 73,7% SiO_2 , 12,2% B_2O_3 , 5,3% Al_2O_3 , 4,8% Na_2O , 3,8% K_2O , 0,7% CaO .

1.2. Determinación del contenido óptimo del vidrio $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-AL}_2\text{O}_3$

El contenido de vidrio es una variable muy importante en el

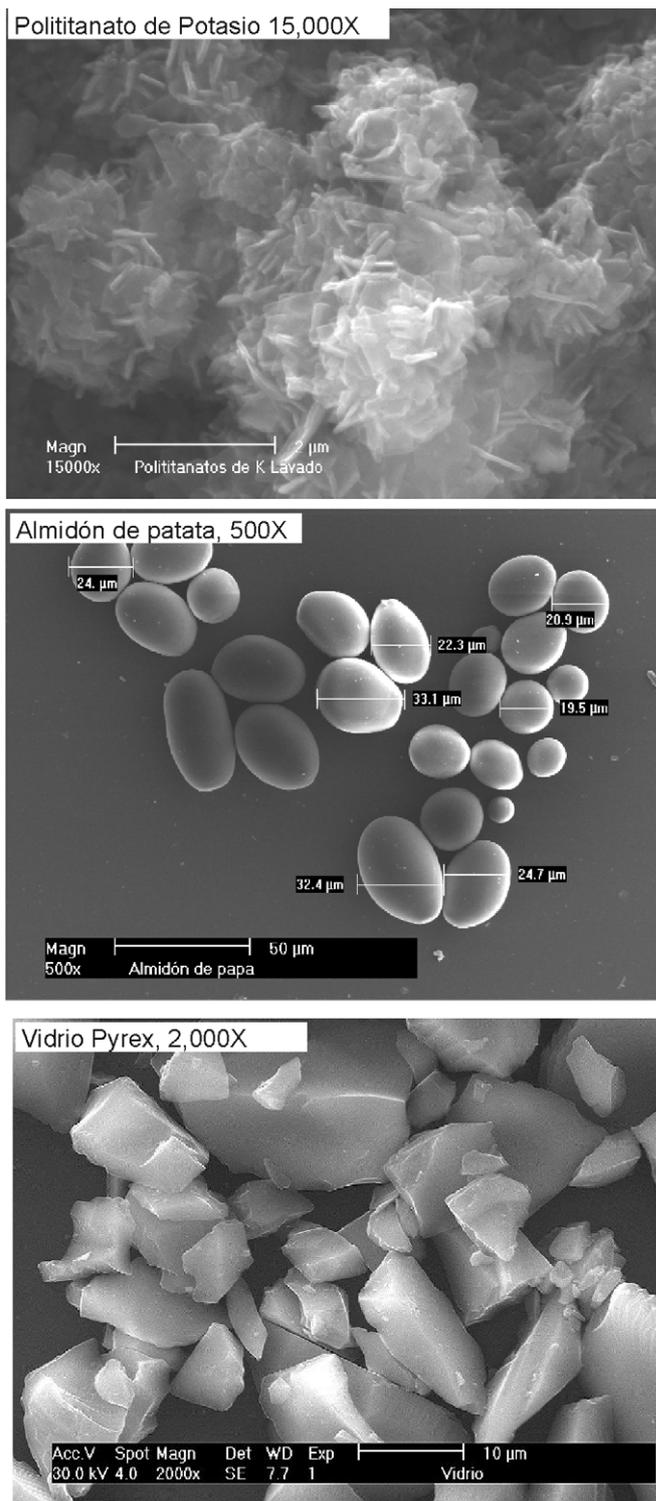


Fig. 1- Micrografías de MEB de los materiales de partida.

material a desarrollar; bajos contenidos no permiten producir materiales porosos con resistencia mecánica adecuada; por otro lado, altos contenidos del mismo reducen las propiedades de adsorción por efecto del bloqueo de la superficie de titanato de potasio. Se fabricaron cuerpos cilíndricos por extrusión usando mezclas de PTP con 1,5, 2,5, 5 y 7,5 % de vidrio y adiciones de 50% de almidón y 40% de agua destilada. Las muestras obtenidas se sinterizaron a 1100°C con diferentes tiempos de permanencia en el horno. La Figura 2 reporta la influencia del contenido de vidrio y tiempo de tratamiento

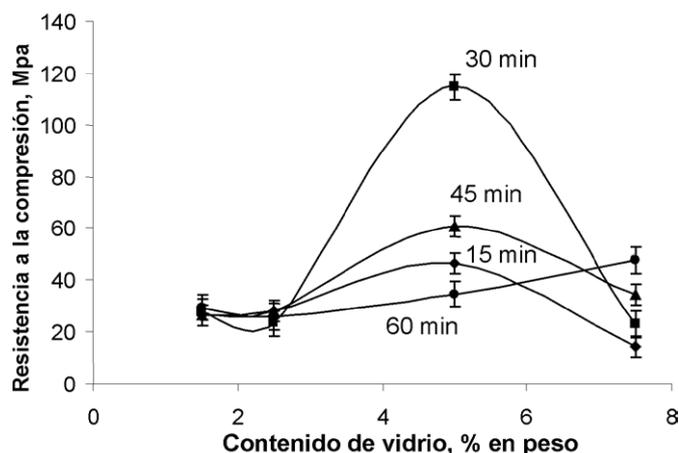


Fig. 2- Influencia del contenido de vidrio y tiempo de sinterización sobre la resistencia mecánica del material.

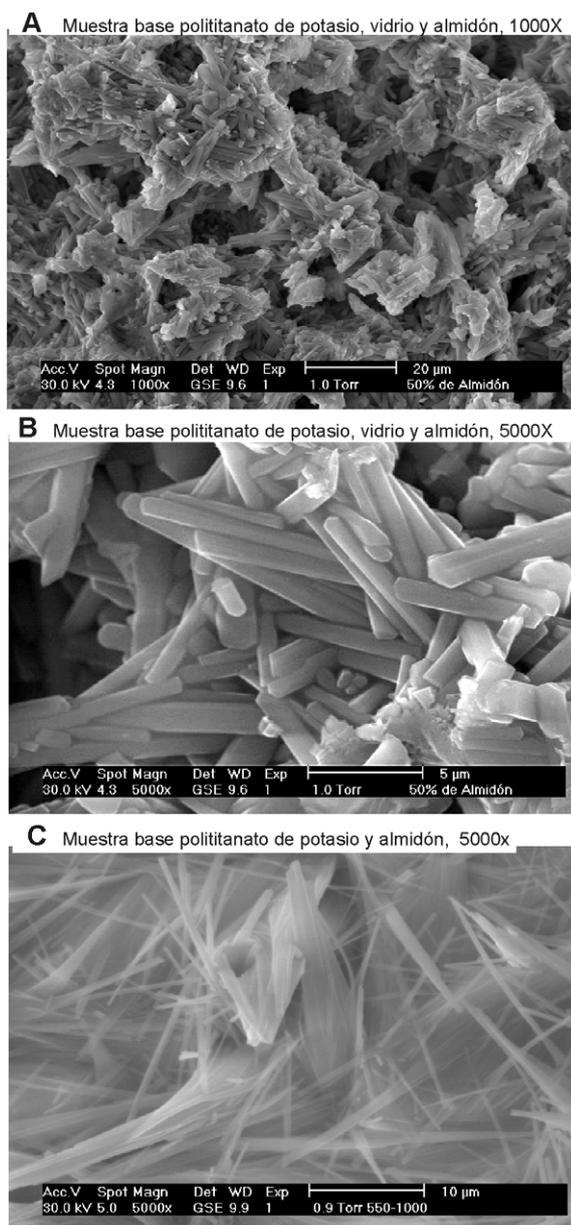


Fig. 3- Microestructura (MEB) de varios materiales sinterizados a 1100°C / 30 min.

térmico de sinterizado en el horno sobre la resistencia mecánica. Las muestras con 5% de vidrio presentaron las mejores propiedades mecánicas; adicionalmente, el tiempo óptimo de sinterización fue de 30 minutos; la resistencia del material preparado en estas condiciones fue de 117 ± 5 MPa. Dicha composición y tiempo de sinterización se seleccionaron para fabricar y caracterizar el material adsorbente.

3.3. Caracterización

La Figura 3 presenta la microestructura de los materiales sinterizados, preparados como cilindros extruados, se compara con un material base PTP procesado con el mismo régimen de tratamiento térmico pero sin adiciones de vidrio. Se puede constatar que los cristales obtenidos con mezcla de PTP y vidrio tienen forma acicular, pero son más gruesos y cortos, en comparación con las fibras delgadas producidas con PTP puro.

El análisis por DRX (Figura 4) indica que el material cerámico producido con la mezcla de PTP y vidrio presenta reflexiones características de hexatitanato de potasio ($K_2T_6O_{13}$) pero con un cambio de las intensidades relativas con respecto a la carta de ICDD correspondiente (13-0574). Por otro lado, el material cerámico producido a base de PTP sin vidrio presenta las reflexiones del tetratitanato de potasio ($K_2Ti_4O_9$), así también con un cambio en sus intensidades relativas en comparación con la carta de ICDD correspondiente (32-0861).

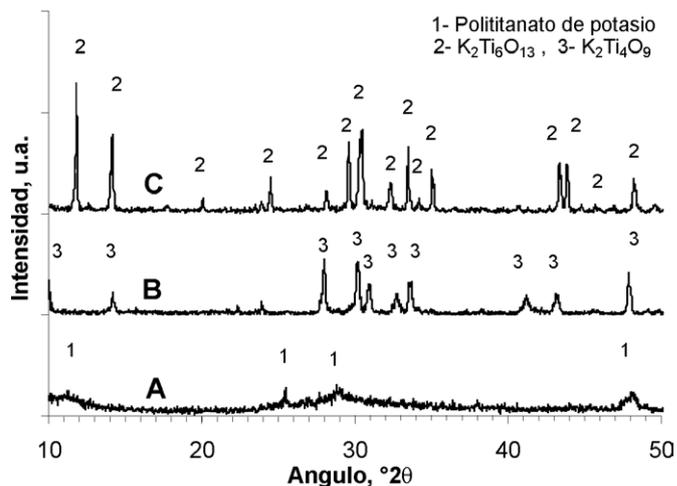


Fig. 4- Difractogramas de rayos X de A) polititanato de potasio; B) cerámica de polititanato de potasio sinterizada a 1100°C / 30 min; C) cerámica de polititanato de potasio y vidrio $SiO_2-B_2O_3-R_2O-Al_2O_3$ sinterizada a 1100°C / 30 min.

De acuerdo con los resultados de EDS, las fases cristalinas del material producido con mezclas de PTP y vidrio, contienen óxidos de titanio (72-74 % mol) y potasio (17-19 % mol); además contienen SiO_2 (7-9 % mol). Esto permite proponer que el producto obtenido después de la sinterización presenta una estructura de tetratitanato de potasio, modificada por un dopado de SiO_2 .

La Figura 5 presenta la isoterma de adsorción de nitrógeno sobre la superficie del material producido (polvo en partículas de 100-150 μm de diámetro). Por hábito de la curva obtenida el adsorbente presentó un carácter típico de los sólidos mesoporosos (17).

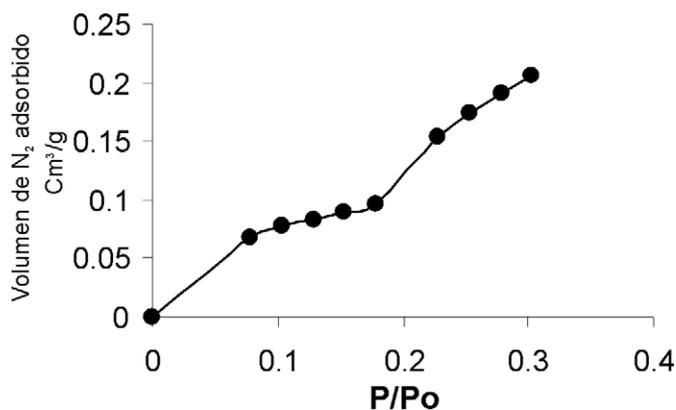


Fig. 5- Isoterma de adsorción de nitrógeno sobre la superficie de material sinterizado.

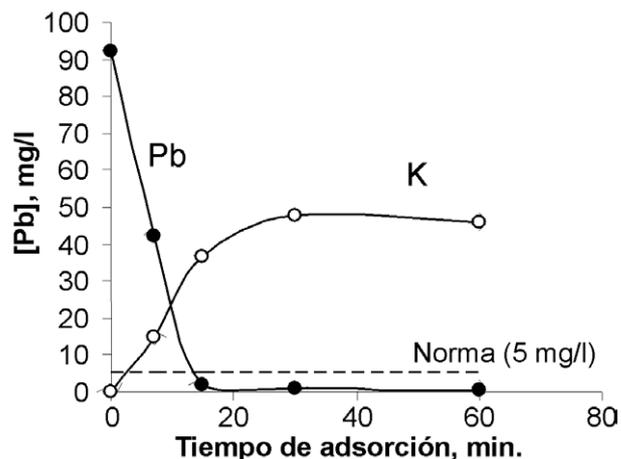


Fig. 7- Influencia del tiempo de contacto con adsorbente (dosis 10 g/dm³) sobre el contenido de Pb y K en la solución acuosa de nitrato de potasio.

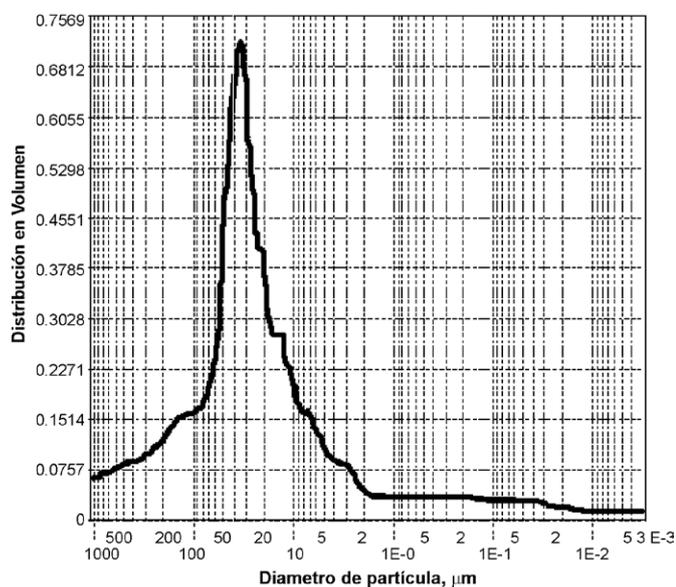


Fig. 6- Distribución de tamaño de poros en el adsorbente sinterizado (datos de porosimetría de vapores de Hg).

La superficie específica calculada mediante el método BET fue de 1,236 m²/g y se estimó un diámetro de meso-poros de 2,3 nm. La distribución de tamaño de poros (Figura 6) obtenida por la intrusión de mercurio demuestra que, además de los micro- y meso-poros, el material contiene macro-poros de transporte con un diámetro promedio de 35 µm que corresponde al tamaño de las partículas del almidón utilizado como materia prima.

La Figura 7 presenta la cinética de adsorción de iones de plomo en la superficie del material después de la inmersión en una solución acuosa de nitrato de plomo cuyo contenido en Pb corresponde al de los lodos generados por las plantas de tratamiento de aguas negras (92g de Pb en 1dm³). El material sinterizado demuestra alta efectividad de adsorción de plomo; después de 15 minutos de contacto se redujo la concentración del plomo hasta 1 mg/dm³, el cual es un nivel permitido de acuerdo con la Norma de EPA 55 FR 22520, 1990, USA. El contenido de K en la solución obtenida aumentó paralelamente con la disminución del contenido de Pb. Esto permite proponer que la adsorción de Pb²⁺ ocurre mediante un intercambio iónico con los cationes de K⁺ de la estructura de adsorbente.

4. CONCLUSIONES

Se han obtenido materiales a partir de pastas extrudidas cuya composición es: 45% de polititanato de potasio con relación molar de TiO₂/K₂O = 4,1, 5% vidrio SiO₂-B₂O₃-R₂O-Al₂O₃ (Pyrex ®), 50% almidón de patata y agua destilada (40% relativa al peso de los sólidos); los materiales se sinterizaron a 1100°C /30 min y sirven para aplicarlos como adsorbentes cerámicos. Éstos presentan en su composición fases de titanato de potasio dopado con SiO₂ y una estructura similar a la del K₂O-6TiO₂. Dicha estructura se forma durante el tratamiento térmico por una reacción química entre el polititanato de potasio y el vidrio fundido. El resto de la fase vítrea actúa como una matriz ligante en el material cerámico obtenido, favoreciendo una alta resistencia mecánica (aprox. 110 MPa). El material adsorbente desarrollado tiene una red de poros de transporte (diámetro promedio de 35 µm). La introducción de sílice en la composición de titanato de potasio favorece el incremento del espaciado interlaminar en la estructura cristalina de hasta 2,3 nm. Como resultado, el material demuestra alta velocidad de adsorción de plomo mediante un mecanismo de intercambio iónico con potasio incorporado en la estructura de titanato de potasio dopado.

AGRADECIMIENTOS

Se reconoce el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México), mediante el proyecto SEP-CONACYT-2006 No 54883 y la beca otorgada a M.A. Aguilar-González (becario 201784).

BIBLIOGRAFÍA

1. A.T. Paulino, J.A. Tessari, E.M. Nogami, E. Lenzi, J. Nozaki, Lipid Increase Induced by Lead Accumulation in Tilapia Oreochromis niloticus, Environ. Contam. Toxicol, 75, 1, 42-49 (2005).
2. V.K. Gupta, S. Ali, I.D. Mohan, Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents, J. Colloid Interface Sci, 265, 1, 257-264 (2003).
3. R.P. Han, W.H. Zou, Z.P. Zhang, J. Shi, J.J. Yang, Removal of copper(II)

- and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand - I. Characterization and kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 137, 1, 384-395 (2006).
4. A.T. Paulino, F.A.S. Minasse, M.R. Guilherme, A.V. Reis, E.C. Muniz, J. Nozaki, Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, *J. Colloid Interface Sci.* 301, 2, 479-487 (2006).
 5. J.M.Villora, P.Callejas, M.F.Barba, Influencia de procesamiento de materiales ceramicos en su comportamiento como adsorbente de iones de aguas industriales, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V, 43, 1, 75-79 (2004).
 6. S.P. Mishra, S.Upadhyaya, Rapid and efficient removal of Hg(II) from aqueous solution by potassium hexa-titanate. A radiotracer study. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 189, 2, 247-256 (1995).
 7. L.M. Nunes, V.A.Cardoso, C.Airoidi, Layered titanates in alkaline, acidic and intercalated with 1,8-octyldiamine forms as ion-exchangers with divalent cobalt, nickel and copper cations, *Mater. Res. Bull.* 41, 6, 1089-1096 (2006).
 8. S.Zheng, D.Yin, W.Miao, G.K.Anderson, Cr(IV) photoreduction catalysed by ion-exchangeable layered compounds", *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, 117, 2, 105-109 (1998).
 9. A.V.Gorokhovskiy, J.I. Escalante-García, T. Sánchez-Monjarás, C.A. Gutiérrez-Chavarría, Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO₂ with molten mixtures of KNO₃ and KOH, *J.Eur.Ceram.Soc.* 24, 13, 3541-3546 (2004).
 10. J. Saggio-Woyanski, C.E. Scott, W.P.Minnear, Processing of porous ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71, 11, 1674-1682 (1992).
 11. J.T. Tian, J.M. Tian, Preparation of porous hydroxyapatite, *J. Mater. Sci.* 36, 12, 3061-3066 (2001).
 12. H.X. Peng, Z. Fan, J. R. G. Evans, J. J. C. Busfield, Microstructure of ceramic foams, *J.Eur. Ceram. Soc.* 20, 7, 807-813 (2000).
 13. J.F. Yang, G.J. Zhang, T. Ohji, Porosity and microstructure control of porous ceramics by partial hot pressing, *J. Mater. Res.* 16, 7, 1916-1918 (2001).
 14. J.M.Villora, P.Callejas, M.F.Barba, C.Baudín, Statistical analysis of the fracture behaviour of porous ceramic rasching rings, *J.Eur. Ceram. Soc.* 24, 3, 589-594 (2004).
 15. E.Gregorova, W.Pabst, Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics—Achievements and problems, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 2-3, 669-672 (2007).
 16. A. Laurentin, M. Cardenas, J. Ruales, E. Pérez, J. Tovar, Preparation of indigestible pyrodextrins from different starch sources, *J. Agric. Food Chem.* 51, 18, 5510-5515. (2003).
 17. D.M.Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley Interscience, New York (USA), 1984.

Recibido: 26.06.07

Aceptado: 20.11.07



REMOCIÓN DE PLOMO DE SOLUCIONES ACUOSAS POR TITANATO DE POTASIO DOPADO CON SÍLICE

Miguel A. AGUILAR-GONZÁLEZ^{1,2}, Alexander V. GOROKHOVSKY²,
Alfredo AGUILAR-ELGUEZABAL¹ y José I. ESCALANTE-GARCÍA²

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Miguel de Cervantes 120, CP 31109 Chihuahua, México

² Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Saltillo, Carr. Saltillo-Mty, km 13, AP663, CP 25000, Saltillo, Coahuila, México. E-mail: mgzgz@hotmail.com

(Recibido junio 2008, aceptado enero 2009)

Palabras clave: adsorbente, titanato de potasio, sílice, plomo, remoción

RESUMEN

Este trabajo se refiere a la remoción de iones de Pb^{2+} de soluciones acuosas mediante adsorción en tetratitanato de potasio dopado con sílice. El adsorbente se preparó en forma de gránulos con pastas de polititanato de potasio (45 %), vidrio Pyrex[®] (5 %) y almidón de papa (50 %), extruídas y tratadas térmicamente a 1100 °C. Las características estructurales del adsorbente granular, permiten la remoción de plomo de soluciones acuosas eluidas a través de una columna de adsorción, a niveles inferiores a los requerimientos de las normas mexicanas. También se estudiaron los efectos del tiempo de saturación del adsorbente y el valor del pH de solución sobre la efectividad de remoción del plomo. El mecanismo de remoción de Pb, mediante el uso del adsorbente desarrollado, se considera como una combinación de procesos de adsorción, intercambio iónico y co-precipitación. También se muestra que el adsorbente saturado con iones de plomo (Pb^{2+}) puede reutilizarse para producir un material cerámico no peligroso y de alta resistencia mecánica.

Key words: adsorbent, potassium titanate, silica, lead, remotion

ABSTRACT

This paper is related to elimination of Pb^{2+} ions from aqueous solutions by adsorption in potassium tetratitanate doped with silica. The adsorbent was prepared in the form of granules with pastes of potassium polytitanate (45 %), powdered Pyrex[®] glass (5 %) and potato starch (50 %), which were extruded and thermally treated at 1100 °C. The structural characteristic of the granulated adsorbent allows reducing the Pb concentration, from the solutions eluted through an adsorption column, to levels below the requirement of national standards. The effects of the time of saturation of the adsorbent and the pH of the solution were also investigated on the effectiveness of the adsorption of Pb. The mechanism of lead adsorption, by the developed adsorbent, is considered as a combination of adsorption, ion-exchange and co-precipitation processes. It is also shown that the lead-saturated adsorbent could be utilized to produce high-strength non-dangerous ceramic materials.

INTRODUCCIÓN

La remoción de metales pesados de soluciones acuosas, provenientes de procesos industriales, representa una materia importante en el campo de la salud pública y el ambiente. Un ejemplo importante es el caso del plomo, que daña el sistema nervioso central del hombre y desbalancea los organismos jóvenes (Paulino *et al.* 2005). El carbón activado es el material adsorbente que tiene la más alta efectividad de eliminación de metales pesados de aguas negras; sin embargo, su aplicación industrial está limitada por su alto costo (Gupta *et al.* 2003). Por tal razón, en la última década se han desarrollado materiales adsorbentes alternativos (Villora *et al.* 2004, Han *et al.* 2006, Paulino *et al.* 2006). Un problema vigente es la disponibilidad de materiales adsorbentes que combinen de manera óptima su costo y efectividad, y que además posean propiedades mecánicas adecuadas que permitan su fácil manipulación en los sistemas de columnas de adsorción. Los materiales cerámicos, en este caso, tienen algunas ventajas debido a sus buenas propiedades mecánicas.

Los titanatos de potasio son materiales cerámicos utilizados como adsorbentes de metales pesados de aguas contaminadas, así como también de materiales radiactivos (Cs^{137} , Sr^{90} y U^{238}) de residuos líquidos provenientes de plantas de energía nuclear.

A pH 2, el intercambiador iónico basado en $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ muestra una alta adsorción para el ión Sr^{2+} y baja para el ión Cs^+ , con coeficientes de distribución de 3300 y 200 mL/g, respectivamente (Moon *et al.* 2000).

Mishra *et al.* (1993) investigaron sobre la adsorción de los iones Hg^{2+} , Ba^{2+} y Cd^{2+} sobre el $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, observando que a pH 4.5, la cantidad de Ba adsorbido en equilibrio aumentó de 0.896×10^{-8} mol/g a 0.813×10^{-4} mol/g, al aumentar la concentración del $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ de 10^{-7} a 10^{-3} mol/dm³. La entalpía en el sistema estudiado se estimó en 11.5 kJ/mol, e indicó el tipo de adsorción correspondiente a un intercambio iónico. Al mismo tiempo, la cantidad de Ba^{2+} adsorbida en el equilibrio aumentó de 0.825×10^{-6} a 0.911×10^{-6} mol/g, al incrementar el pH de 4.0 a 11.2. Se reportó que la presencia de los iones de Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^+ y Cs^+ en la solución acuosa, no afectó la adsorción de los iones Ba^{2+} .

Para soluciones acuosas de HgCl_2 (Mishra *et al.* 1995) no se reportó un efecto apreciable con respecto al pH. La cantidad de Hg^{2+} adsorbida al equilibrio a pH 6.5, aumentó desde 0.97×10^{-8} hasta 0.958×10^{-3} mol/g al incrementar la concentración de HgCl_2 de 10^{-7} a 10^{-2} mol/dm³. La cantidad de

Hg^{2+} adsorbida antes y en equilibrio, no dependió de la temperatura.

Una investigación sobre la adsorción de Cd^{2+} (Mishra *et al.* 1998) indicó que un aumento de la concentración inicial de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ de 10^{-8} a 10^{-2} mol/dm³ incrementa la cantidad de Cd^{2+} adsorbido al equilibrio de 0.975×10^{-9} a 0.801×10^{-3} mol/g. Se observó también que al aumentar el pH de 3.1 a 10.2, se incrementa ligeramente la cantidad de Cd^{2+} adsorbido al equilibrio; esto se debe a que el Cd^{2+} está presente en cualquiera de las dos formas, como Cd^{2+} o como especies de $\text{Cd}(\text{OH})^+$ a valores relativamente bajos de pH.

De acuerdo con los trabajos referidos, para todos los tipos de iones divalentes, los datos experimentales se ajustaron a la isoterma de adsorción de Freundlich dentro del intervalo de concentraciones elegido (10^{-2} - 10^{-8} mol/dm³), y el proceso de remoción siguió una cinética de primer orden.

En otro trabajo (Magalhaes *et al.* 2001) se observó que la capacidad de intercambio iónico del $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ tipo laminar, hacia los cationes de Cu^{2+} , fue mayor en comparación con su forma ácida ($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$).

Las fibras cortas (whiskers) de $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ también han sido utilizadas para adsorber Pb^{2+} y Cd^{2+} de aguas residuales industriales. Un estudio (Tan *et al.* 2005) mostró que la eficiencia de adsorción se mejora al aumentar el pH y el tiempo de contacto; sin embargo, la capacidad de adsorción se reduce al aumentar el contenido del adsorbente. Los procesos de adsorción se describieron por la ecuación de Freundlich.

Estudios de adsorción de Cr^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} –en soluciones acuosas de sus acetatos, por $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ laminar en sus formas básica ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$), hidratada ($\text{H}_2\text{KTi}_4\text{O}_9$) e intercalada con 1,8-octildiamina– indicaron que la matriz del titanato de potasio básico mostró la adsorción más alta para todos los cationes mencionados (Nunes *et al.* 2006, Zheng *et al.* 1998). Las cantidades de Co, Ni y Cu adsorbidos en el equilibrio con $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ fueron 1.51, 0.89 y 1.94×10^{-3} mol/g, respectivamente. La capacidad de adsorción de Cr en solución acuosa como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, fue de 0.55 mg/g.

Las investigaciones citadas anteriormente realizaron las pruebas de adsorción en $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ y $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, utilizando estos compuestos en polvo. Sin embargo, las formas granulares son mucho más efectivas, para los adsorbentes comerciales e intercambiadores iónicos tradicionalmente aplicados, como medios de adsorción en columnas (Dean *et al.* 1972).

Aguilar *et al.* (2008) reportaron un método de fabricación de nuevos tipos de adsorbentes cerámicos

granulares mediante la sinterización de cuerpos en verde producidos al mezclar tetratitanato de potasio semicristalino, vidrio molido de sílice-aluminio-boro y almidón de papa. Este material resultante fue tetratitanato de potasio ($K_2Ti_4O_9$) dopado con SiO_2 , caracterizado por una estructura similar a la del hexatitanato de potasio ($K_2Ti_6O_{13}$). El compuesto sintetizado mostró altas propiedades mecánicas (resistencia a la compresión >110 MPa), alta área específica y una macro y mesoporosidad desarrollada, así como alta efectividad para remover iones de Pb^{2+} . Tomando en cuenta que dicho material puede ser promisorio como un adsorbente de grado industrial, se consideró importante investigar el mecanismo de su interacción con el plomo contenido en soluciones acuosas, así como la selección del método para su posterior utilización.

MATERIALES Y MÉTODOS

Adsorbente

El adsorbente se sintetizó de acuerdo con la metodología reportada por Aguilar *et al.* (2008) mediante las siguientes operaciones. Se prepararon mezclas homogenizadas con 45 % de tetratitanato de potasio semicristalino, 50 % de almidón de papa y 5 % de desechos de vidrio Pyrex® (en adelante, la composición química se asienta en peso expresado como porcentajes: 73.7 % SiO_2 , 12.2 % B_2O_3 , 5.3 % Al_2O_3 , 4.8 % Na_2O , 3.8 % K_2O , 0.7 % CaO). Se agregó 40 % en peso de agua destilada con respecto al 100 % de los sólidos. Se obtuvieron probetas cilíndricas por extrusión de 5 mm de diámetro y 6-9 mm de longitud; éstas se secaron a 65 °C durante 1 h (expansión volumétrica del almidón) y se trataron térmicamente en un horno eléctrico a 1100 °C durante 0.5 h con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. El tetratitanato de potasio semicristalino se sintetizó de acuerdo con trabajos previos (Gorokhovskiy *et al.* 2004) mediante el tratamiento térmico de mezclas de compuestos, consistiendo de 10 % TiO_2 , 8 % KOH y 82 % KNO_3 , a 500 °C durante 1 h. El almidón de papa de grado comercial se obtuvo de la empresa Sabritas S.A. de C.V.; los otros compuestos fueron de grado químico (Aldrich, 99 % de pureza).

La superficie específica del adsorbente se determinó utilizando el principio de adsorción/desorción de una monocapa de nitrógeno en la superficie del sólido, basándose en el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET, Quantachrome Autosorb1C, Asic-xtcd6).

Reactivos y soluciones

El nitrato de plomo utilizado en las pruebas de adsorción (Aldrich, 99 % de pureza) fue una solución acuosa con una concentración de 155 mg/dm^3 , usando agua destilada y pH_0 5.6. Esta solución, No. 1, se usó en pruebas de adsorción directa. Adicionalmente se preparó una solución 2, mezclando la 1 con ácido nítrico (1M) para obtener un pH_0 3.5. Ambas soluciones se utilizaron para investigar la influencia del pH sobre la efectividad y mecanismo de remoción de $Pb(II)$ de soluciones ácidas, comúnmente producidas como residuos industriales (Dean *et al.* 1972).

Adsorción en columna

Todos los experimentos se desarrollaron a 23 ± 2 °C. Se utilizó una columna de vidrio Pyrex® de 25 mm de diámetro y volumen $V_c = 75$ cm^3 , la cual se llenó con 165 g de granulos de adsorbente, ocupando un volumen de $V_0 = 70$ cm^3 . La solución acuosa correspondiente se agregó con una bureta al adsorbente, para controlar la velocidad de suministro. La velocidad inicial de elución correspondió a un valor de $2V_0/h$ (140 cm^3/h); esta velocidad se encuentra dentro de los valores típicos para adsorción en columnas industriales (Klein 1985). Para determinar la velocidad de elución, la solución que pasó a través de la columna se recolectó en muestras de 100 cm^3 , a las que se determinó el pH (potenciómetro Orion 420) así como los contenidos de K y Pb mediante espectrometría ICP (Thermo elemental Thermojarrel Ash, Iris Intrepid II).

Utilización de adsorbentes después de su aplicación

El material adsorbente saturado en la columna (por contacto con la solución acuosa de Pb) se extrajo y se secó a 95 °C por 2 h. Posteriormente se caracterizó mediante difracción de Rayos-X (DRX, Philips X'pert) usando radiación de $K_{\alpha}(Cu)$, un monocromador secundario (Filtro de Ni) operado a 40 kV y 30 mA y microscopía electrónica de barrido (MEB, Philips XL30, ESEM equipado con un espectrómetro por dispersión de energía, EDS, marca Pegasus, operado a 20 kV).

El adsorbente seco se molió hasta pasar a través de la malla estándar No. 10 (aprox. 2 mm^2 de retícula). Con las partículas obtenidas se prepararon probetas en forma de pastillas (1 cm de diámetro y 1.5 cm de altura), mediante compresión con una carga de 192 MPa. Las pastillas se trataron térmicamente a 1100 °C durante una hora para sinterizar el material cerámico. Las pastillas sinterizadas se sometieron a diversas pruebas de caracterización: la resistencia a

CUADRO I. COMPOSICIÓN QUÍMICA (EN % EN PESO) DEL ADSORBENTE

Adsorbente	Óxido			
	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	PbO
Antes del contacto con la solución acuosa de Pb	9.8 ± 2.2	15.5 ± 3.2	73.8 ± 1.9	0
Después del contacto con la solución acuosa de Pb (pH ₀ 5.6)	3.8 ± 0.9	13.0 ± 2.2	64.5 ± 7.9	10.8 ± 4.6

Resultados de análisis en ocho áreas diferentes

la compresión se midió siguiendo la norma ASTM C773-88; la resistencia en medios acuosos se realizó de acuerdo con la norma estándar GOST 1694-84 (10g/100 dm³ de agua destilada, a 96 °C por 5 h). La solución obtenida después de las pruebas de resistencia química en el agua se analizó por ICP para determinar el contenido de los iones de Pb²⁺ y que el material cerámico cumpliera con la norma "Regulaciones de depósito en la tierra para desechos programados. Reglamento final, 55 FR 22520, EPA, USA, 1990".

RESULTADOS

Los datos de análisis por ICP (**Cuadro I**) demostraron que el adsorbente desarrollado tuvo una alta efectividad de remoción de iones de Pb²⁺ de la solución ligeramente ácida (pH₀ 5.6). Después de pasar la solución 1 a través de la columna de adsorción, la concentración de plomo disminuyó hasta 0.5-0.6 mg/dm³, cumpliendo los requerimientos de la NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAP 1997) para el agua de ríos (1.0 mg/dm³). La mayor efectividad de remoción de Pb se observó después de tres horas de contacto, posteriormente el tiempo de saturación no influyó en la efectividad de remoción de plomo. Sin embargo, para la solución 2 (pH₀ 3.5), la concentración remanente de Pb fue relativamente mayor aunque disminuyó hasta 14-23 mg/dm³.

Por otro lado, durante la remoción de plomo, ambas soluciones eluidas (purificadas) mostraron un alto contenido de K, cuya concentración cambió durante el tiempo de saturación del adsorbente (**Fig. 1**). En las primeras diez horas, el contenido de K aumentó de 0.07 a 118 mg/dm³ (solución 1) y 205 mg/dm³ (solución 2) y posteriormente disminuyó entre 86 y 93 mg/dm³ (pH₀ 5.6) y entre 133 y 143 mg/dm³ (pH₀ 3.5). La concentración de K en la solución eluida es mayor para la solución 1, relativa a la solución 2, lo que se explica por la presencia de dos procesos paralelos de

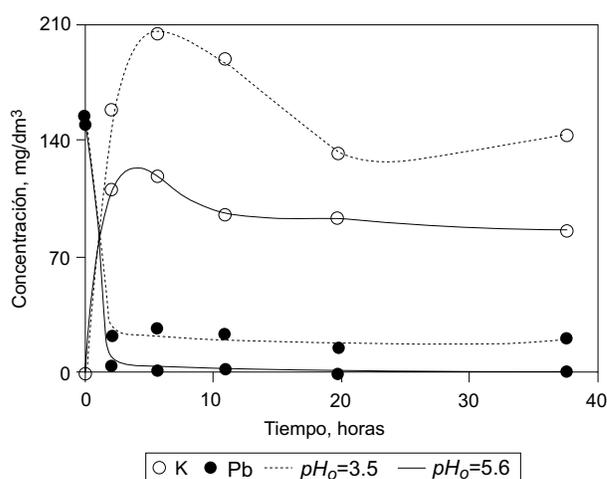


Fig. 1. Influencia del tiempo sobre el contenido de Pb y K en la solución eluida purificada

intercambio iónico: (1) $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow 2\text{K}^+$ ($\text{PbOH}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$) y (2) $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$; al reducirse el pH, la velocidad del segundo proceso aumenta intensamente, predominando sobre el primero. Con el incremento del contenido de K se incrementó el pH de la solución eluida hasta 10.6 (solución 1) y hasta 11.3 (solución 2), (**Fig. 2**). Es importante mencionar que el valor máximo de pH se observó en las primeras muestras recolectadas y disminuyó gradualmente (solución 1) o se estabilizó (solución 2).

La velocidad de elución conservó su valor inicial durante 15 horas de contacto, en condiciones de presión hidrostática constante, y después disminuyó gradualmente de 140 a 100 cm³/h (38 horas de contacto, **Fig. 3**).

Los resultados de MEB demostraron que la saturación del adsorbente cambia la morfología de los cristales de titanato de potasio; su diámetro aumentó de 0.8-2.0 a 2.0-4.0 μm (**Fig. 4**). En el mismo tiempo disminuyó el diámetro de los poros de transporte; sin embargo, el área específica del adsorbente aumentó de 1.65 m²/g a 2.18 m²/g. En la estructura del adsor-

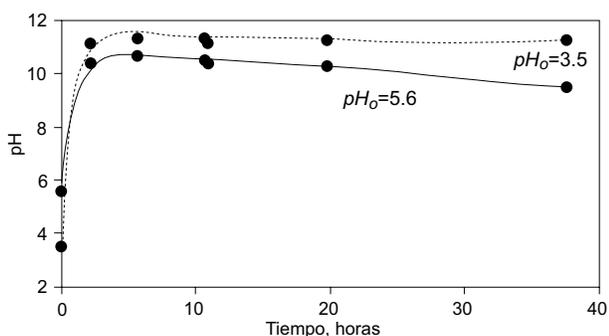


Fig. 2. Influencia del tiempo sobre el valor de pH de la solución

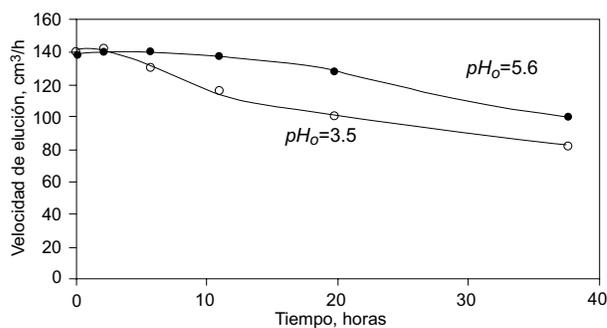


Fig. 3. Influencia del tiempo sobre la velocidad de elución

bente también se observaron inclusiones de otra fase en forma de partículas blancas; el análisis puntual por EDS presentó la siguiente composición química: 28.1 ± 6.5 % TiO_2 , 14.5 ± 5.1 % K_2O , 4.5 ± 0.6 % SiO_2 , 47.8 ± 3.1 % PbO . Por otro lado, el análisis de EDS reveló que los cristales del adsorbente también presen-

taron Pb : 78.1 ± 2.5 % TiO_2 , 17.7 ± 2.1 % K_2O , 3.5 ± 0.5 % SiO_2 , 1.8 ± 0.3 % PbO . La composición química general del adsorbente antes y después de filtración de la solución 1, se presenta en el **cuadro I**.

El adsorbente utilizado por 40 horas y posteriormente sinterizado ($1100^\circ C$, 1 h) mostró una estructura formada por cristales de forma acicular

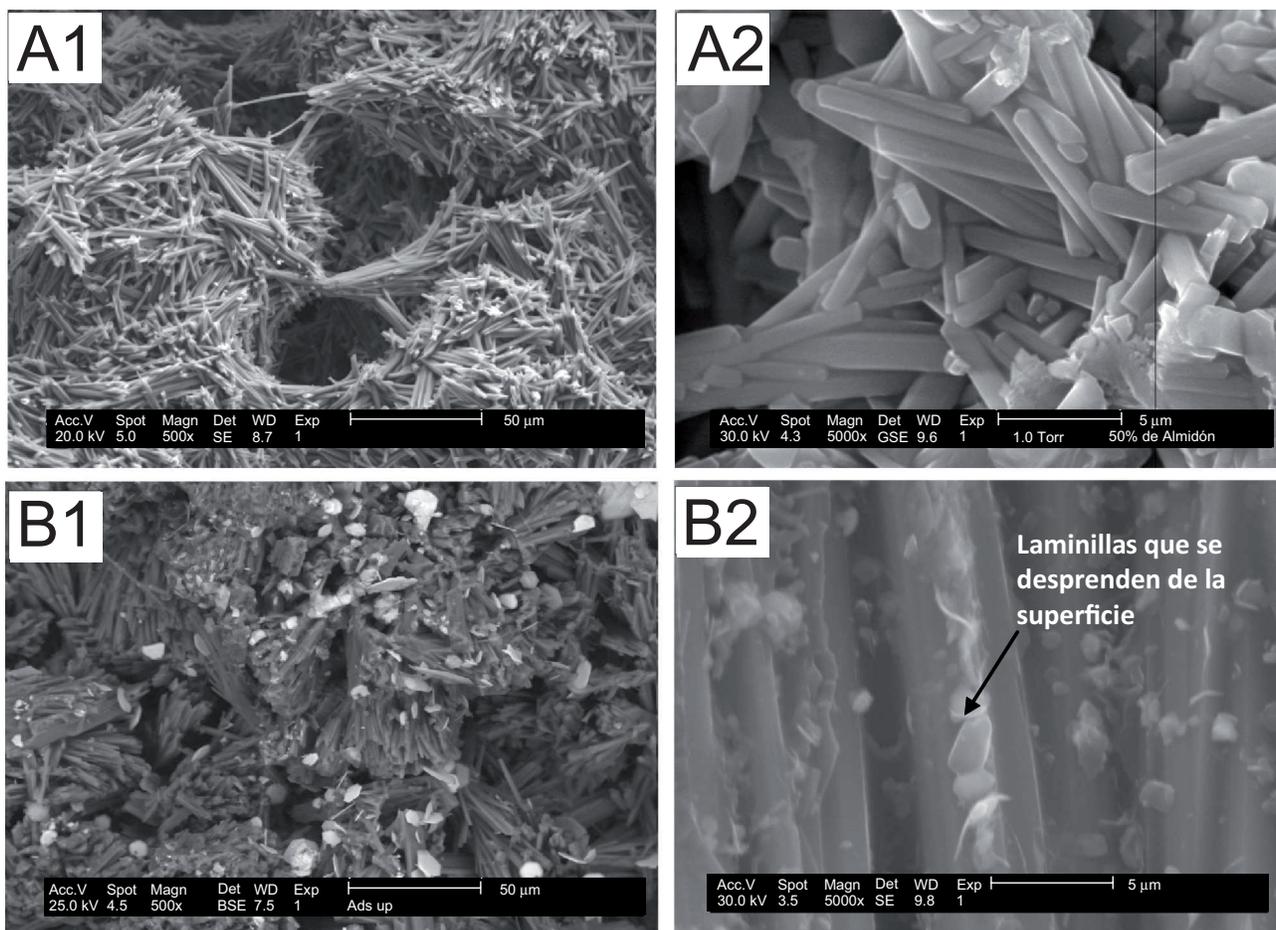


Fig. 4. Imágenes MEB del adsorbente antes (A) y después (B) del proceso de adsorción de plomo (tiempo de 100 horas). Magnificación 500X (1) y 5000X (2)

(agujas), similares a la estructura previa a la sinterización (Figs. 4 y 5). El patrón DRX (Fig. 5) mostró que la fase cristalina principal observada antes y después de las pruebas de adsorción fue el tetratitanato de potasio dopado con SiO₂ (estructura de hexatitanato de potasio). Sin embargo, la muestra tratada térmicamente a 1100 °C mostró reflexiones pequeñas de titanato de plomo.

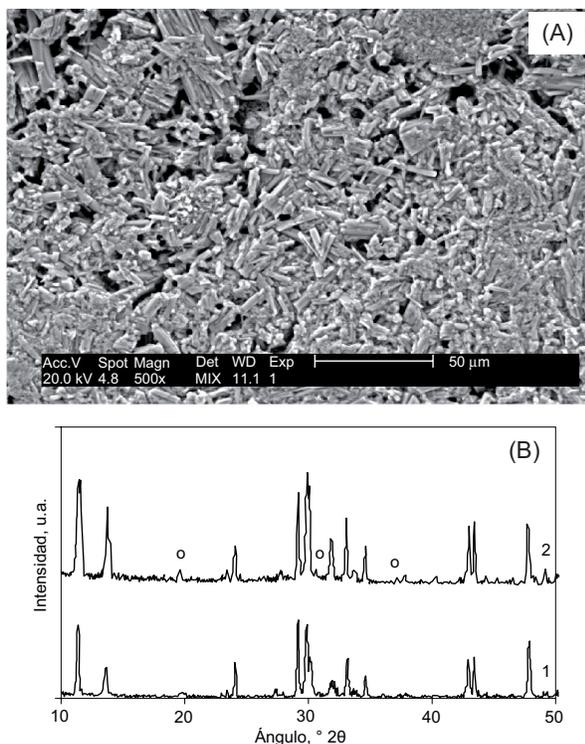


Fig. 5. Imagen MEB del cerámico sinterizado a base del adsorbente saturado durante 38 horas (A) y patrones de DRX del mismo cerámico (B) antes (1) y después (2) de su tratamiento térmico a 1100 °C. Las reflexiones principales son de K₂Ti₆O₁₃ y las de PbTiO₃ marcadas como (o)

Es importante notar que los contenidos de PbO en el adsorbente saturado (10.8±4.6 %) y en el cerámico sinterizado con el adsorbente saturado (10.9±3.2 %) son muy similares y la diferencia está dentro del intervalo de error sistemático. Esto confirma que el PbO no se volatilizó durante el procesamiento térmico y por ende no hay riesgos de contaminación ambiental durante la sinterización del material cerámico.

Las muestras cerámicas obtenidas presentaron alta resistencia a la compresión de 280±22 MPa. El análisis de la solución, obtenida después de las pruebas de resistencia química en medios acuosos (agua a

96 °C/6 h), mostró contenidos muy bajos de Pb con concentraciones menores a 0.002 %, indicando que el material sinterizado no representa riesgo alguno a la salud humana por efectos de lixiviación.

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos confirman que el adsorbente basado en tetratitanato de potasio modificado con SiO₂ (con estructura similar al hexatitanato de potasio) promueve la remoción de los iones de plomo de soluciones acuosas. La mayor efectividad de remoción se obtuvo en la solución 1, ligeramente ácida (pH₀ 5.6). Para explicar la acción del adsorbente investigado, se necesita considerar el mecanismo de interacción entre el titanato de potasio modificado y las soluciones que contienen Pb, con diferente pH.

Es bien sabido que la especiación química de Pb en soluciones acuosas depende del pH (Dean *et al.* 1972). En soluciones ácidas (pH<5) los iones de Pb²⁺ predominan; para pH de 5 a 6, las soluciones poseen un alto contenido de iones de PbOH⁺, además de Pb²⁺. En soluciones con pH>6 se favorece la precipitación de Pb(OH)₂.

El adsorbente investigado posee una alta velocidad de hidrólisis y se transforma a su forma hidratada (Zheng *et al.* 1998, Nunes *et al.* 2006), incrementando así el valor del pH y la concentración de los iones K⁺ en la solución acuosa. En la primera etapa de interacción del adsorbente con la solución de sales de plomo, pueden apreciarse dos procesos paralelos: la adsorción de los iones de Pb²⁺ y PbOH⁺ en la superficie interna de los cristales de titanato de potasio así como la hidrólisis del titanato de potasio. Después de la adsorción de los iones de Pb²⁺, éstos participan en un proceso de intercambio iónico con los cationes de K⁺ que se encuentran localizados entre los canales de los cristales del adsorbente (Fig. 6). Por otro lado, el incremento del pH de la solución acuosa favorece la precipitación de Pb(OH)₂ entre los poros de transporte del adsorbente.

El contacto del adsorbente con la solución acuosa de Pb durante el proceso de adsorción, promueve una degradación superficial causada por saturación, transformando la estructura y la morfología de sus cristales. Para tales fenómenos es posible considerar las siguientes causas. La hidrólisis del titanato de potasio dopado con SiO₂ es mucho más rápida en comparación con el hexatitanato de potasio, debido a que los tetraedros de SiO₂, que se localizan en lugar de los octaedros de TiO₆ (Fig. 6), se transforman en silicatos de potasio solubles en agua. Esto favorece la degradación de la

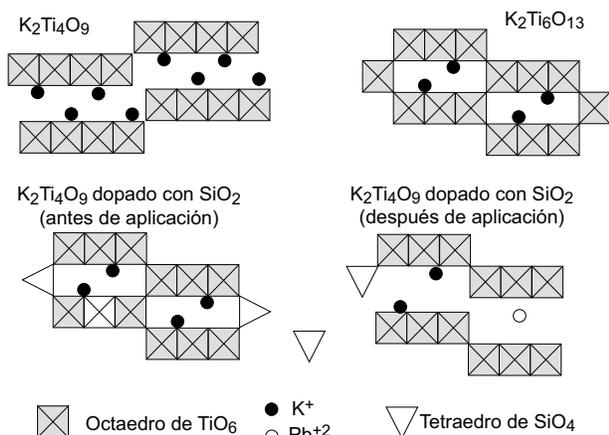


Fig. 6. Modelo estructural de los titanatos que existen o aparecen en el adsorbente por su aplicación en soluciones de Pb

estructura del adsorbente, incrementando el tamaño de los canales (mesoporos) en los cristales de titanato de potasio. También se promueve la disminución del contenido de SiO_2 en la composición de las fibras del adsorbente (la relación $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aumenta de 7.5 a 17) y el incremento en el diámetro de los cristales del titanato de potasio (Fig. 4). La capa superficial de los cristales del adsorbente se satura con iones de Pb^{2+} , que gradualmente se degrada, formando laminillas que se desprenden de la superficie (Fig. 4). Las láminas desprendidas, junto a las partículas de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ y a los silicatos de potasio disueltos en la solución, forman las partículas brillantes observadas en los poros de transporte (Fig. 4), lo que se confirma con la presencia de TiO_2 , K_2O y SiO_2 además de un alto contenido de PbO . Los procesos mencionados promueven la degradación del sistema de poros de transporte en la estructura del adsorbente (Fig. 4B1) y, aunque la superficie específica del adsorbente aumenta por la apertura de algunos canales de los cristales, se disminuye la efectividad de remoción del plomo debido a la disminución de la velocidad de paso de fluido a través del adsorbente.

Para soluciones ligeramente ácidas (pH 5-6), el adsorbente mantiene su efectividad durante un periodo mayor a 40 horas; en el caso de soluciones fuertemente ácidas (pH 3.6), la velocidad de hidrólisis y de degradación estructural del adsorbente es mucho más rápida, lo que reduce la velocidad de filtración (Fig. 3) y disminuye la efectividad de la remoción del Pb a periodos cortos de dos horas (Fig. 1).

Es conocido que los adsorbentes tradicionales pueden reutilizarse después de someterlos a procesos de regeneración en soluciones ácidas (Dean *et al.* 1972, Villora *et al.* 2004); sin embargo, el confinamiento de las descargas de soluciones saturadas de

plomo obtenidas durante la regeneración es un problema serio. Para el caso del adsorbente investigado, la degradación estructural que experimenta durante su saturación no permite su regeneración mediante tratamientos en soluciones ácidas; sin embargo, este adsorbente posee algunas ventajas en comparación con otros. Los resultados indicaron que el adsorbente saturado puede usarse en la manufactura de materiales cerámicos con altas propiedades mecánicas y alta resistencia química (baja lixiviación de Pb). Los cerámicos así producidos no son peligrosos porque el Pb se integró en su estructura como PbTiO_3 (sustancia de alta resistencia química). Además, este tipo de materiales puede encontrar un gran número de aplicaciones prácticas.

CONCLUSIONES

El adsorbente cerámico con base en el titanato de potasio dopado con sílice, producido en forma granulada y aplicado en las columnas de adsorción, promueve la remoción de plomo de las soluciones ácidas y ligeramente ácidas. El mecanismo de remoción de plomo incluye una combinación de los procesos de adsorción, intercambio iónico y coprecipitación de plomo. Durante el tiempo de contacto continuo, la estructura de gránulos del adsorbente se degrada, disminuyendo la velocidad de elución de solución acuosa; sin embargo, esto no influye en la efectividad de remoción de plomo. Después de su aplicación, el adsorbente puede ser utilizado en la fabricación de materiales cerámicos no peligrosos y de alta resistencia mecánica, los cuales son útiles para diversas aplicaciones prácticas.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México), mediante el proyecto SEP-CONACyT-2006 No. 54883 y la beca otorgada a M.A. Aguilar-González (becario 201784).

REFERENCIAS

- Aguilar M.A., Gorokhovskiy A., Aguilar. A. y Escalante. J.I. (2008). Síntesis y caracterización de adsorbentes cerámicos basados en polititanatos de potasio y vidrio $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$. Bol. Soc. Esp. Ceram. 47, 29-34.

- Dean J.G., Bosqui F.L. y Lanouette K.H. (1972). Removal of heavy metals from waste-water. *Env. Sci. Tech.* 6, 518-524.
- Gorokhovskiy A.V., Escalante. J.I., Sánchez. T. y Gutiérrez C.A. (2004). Synthesis of potassium polytitanate precursors by treatment of TiO₂ with molten mixtures of KNO₃ and KOH. *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 3541-3546.
- Gupta V.K., Ali S. y Mohan I.D. (2003). Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. *J. Coll. Inter. Sci.* 265, 257-264.
- Han R.P., Zou W.H., Zhang Z.P., Shi J. y Yang J.J. (2006). Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand - I. Characterization and kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 137, 384-395.
- Klein M. (1985). Filtering device for treating contaminated aqueous solutions. US patent 4505823. 11 pp.
- Magalhaes L., Gouveia A. y Fernandes R. (2001). Synthesis of new compounds involving layered titanates and niobates with copper. *J. All. Comp.* 319, 94-99.
- Mishra S.P. y Srinivasu N. (1993). Ion exchangers in radioactive waste management. Part VI: radiotracer studies on adsorption of barium ions on potassium titanate. *Radiochim. Acta* 61, 47-52.
- Mishra S. P. y Upadhyaya S. (1995). Rapid and efficient removal of Hg(II) from aqueous solutions by potassium hexa-titanate. A radiotracer study. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 189, 247-256.
- Mishra S.P., Singh V.K. y Tiwari D. (1998). Radiotracer technique in adsorption study: Part XVII. Removal behaviour of alkali metal (K and Li) titanates for Cd(II). *Appl. Radiat. Isot.* 49, 1467-1475.
- Moon J.K., Kim H.T., Shul Y.G., Lee E. H. y Yoo J.H. (2000). Ion exchange behavior of potassium titanate for mixed solution of Sr and Cs. *Hwahak Konghak* 38, 847-852.
- Nunes L.M., Cardoso V. de A. y Airoidi C. (2006). Layered titanates in alkaline, acidic and intercalated with 1,8-octyldiamine forms as ion-exchangers with divalent cobalt, nickel and copper cations. *Mat. Res. Bull.* 41, 1089-1096.
- Paulino A.T., Tessari J.A., Nogami E.M., Lenzi E. y Nozaki J. (2005). Lipid increase induced by lead accumulation in tilapia *Oreochromis niloticus* B. *Environ. Contam. Tox.* 75, 42-49.
- Paulino A.T., Minasse F.A.S., Guilherme M.R., Reis A.V., Muniz E.C. y Nozaki J. (2006). Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. *J. Coll. Inter. Sci.* 301, 479-487.
- SEMARNAP (1997). NOM-001-ECOL-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial de la Federación. 06/01/1997
- Tan S., Liu T., Qi H. y Zhang Y. (2005). Study on the adsorption of heavy metal ions in wastewater with potassium tetratitanate whiskers. *Bull. Chin. Ceram. Soc.* 24, 50-52.
- Villora J. M., Callejas P. y Barba M.F. (2004). Influencia de procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones de aguas industriales. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 43, 75-79.
- Zheng S., Yin D., Miao W. y Anderson G. K. (1998). Cr(IV) photoreduction catalised by ion-exchangeable layered compounds. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 117, 105-109.



Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO₂ doped potassium titanate

Miguel Á. Aguilar-González^{a,b,*}, Alexander V. Gorokhovskiy^b, Alfredo Aguilar-Elguezabal^a

^a Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, C.P 31109 Chihuahua, Mexico

^b Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Saltillo, Carr. Saltillo-Mty, Km. 13, AP 663, CP 25 000, Saltillo, Coahuila, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 September 2009

Received in revised form 18 March 2010

Accepted 19 March 2010

Keywords:

Adsorption

Ceramics

Lead

Nickel

Potassium titanate

ABSTRACT

This paper is related to the elimination of Pb²⁺ and Ni²⁺ ions from aqueous solutions by adsorption in potassium tetratitanate doped with silica. The adsorbent was prepared in the form of pellets from potassium polytitanate (45 W%), powdered Pyrex[®] glass (5 W%) and potato starch pastes (50 W%), which were extruded and heat treated at 1100 °C. The physicochemical characteristics of the granulated adsorbent allow the retention of lead from the aqueous solutions when passed through of an adsorption column, and the lead concentration in wastewater can fulfill the maximum permissible limits of national regulations. The experimental techniques used were: ICP, SEM, BET, Mercury Porosimetry and XRD. The nickel ions removal was carried out in sets of systems batches. The effects of the time on flow of the adsorbent and the pH of the solution on the effectiveness of the adsorption of Pb were also investigated. The maximum amounts removed of lead and nickel were 28 and 19.9 mg/g in batch sets. The mechanism of lead and nickel retention on the developed adsorbent is considered as a combination of adsorption, ion-exchange and precipitation processes. At basic pH values and with the adsorption results obtained in this paper proposes a kind of complex surface based on the formation of metal hydroxide on the surface of the original adsorbent. It is also shown that the lead-saturated adsorbent could be stabilized by means of a heat treatment.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Industrial activity generates annually tons of heavy metals that contaminate water streams all over the world. Waste of lead is generated from the use of storage batteries, pigments, paints and printing industry as well as petroleum refining industry [1]. The health problems associated with exposition to lead sources, especially for children are well established [2]. Although activated carbon is one of the most effective adsorbents for the removal of lead from wastewater, but its high cost limits the use of this materials for the treatment of lead contaminated industrial effluents [3]. Nickel is a toxic metal, which may be present in wastewaters. Nickel salts are commonly used in metal plating and its concentration in industrial wastewaters range from 3.40 to 900 mg/L. Maximum permissible limit for nickel in bottled water has been fixed as 50 mg/L by European Economic Community [4]. The chronic toxicity of nickel to humans and the environment is well known and high nickel concentration causes lungs and bone cancers. To solve this problem, many efforts has been made to produce an eco-

nomically and technically attractive alternative to substitute the activated carbon as lead and nickel adsorbent [4–7]. Main challenge on this field is to find adsorbent materials that combine cost and efficiency with adequate mechanical properties to be used in adsorption batch and column systems. The mechanical properties of ceramic materials and the possibility to tune their chemical surface properties make possible to develop adsorbent materials with competitive costs based on ceramic compounds. Potassium titanates are ceramic materials which present an important ionic exchange capacity and due to this property, they have been used to remove metals from wastewater like cobalt, nickel and copper according to Cardoso et al. [8] and radioactive elements like Cs¹³⁷, Sr⁹⁰ and U²³⁸ from nuclear wastewater where according to Moon et al. [9], and at pH 2 ionic exchange of K₂Ti₄O₉ shows higher selectivity for Sr²⁺ than that observed for Cs⁺, with distribution coefficients of 3300 and 200 mL/g respectively.

Mishra et al. [10] found in the adsorption of Hg²⁺, Ba²⁺ and Cd²⁺ ions on K₂Ti₆O₁₃ that at pH values of 4.5, the concentration of adsorbed Ba²⁺ under equilibrium was increased from 0.896 × 10⁻⁸ to 0.813 × 10⁻⁴ mol/g increasing the Ba(NO₃)₂ concentrations from 10⁻⁷ to 10⁻³ mol/dm³ and adsorption heat was 11.5 kJ/mol corresponding to the enthalpy of an ionic exchange. The Ba²⁺ adsorption is not affected by the presence of Sr²⁺, Ca²⁺, K⁺ and Cs⁺ ions and an increase has been found for pH values greater of 4.5.

* Corresponding author. Tel.: +84 44389600; fax: +84 44389610.

E-mail address: mgzlj@hotmail.com (M.Á. Aguilar-González).

This kind of studies on the adsorption properties of potassium titanates have been also made for other ions like Hg^{2+} [11], Cd^{2+} [12] and Cu^{2+} [13]. On these studies potassium titanates have been studied mainly as powders, which is not the proper form for industrial applications where as pellets are the mostly used presentation of materials for the packing of adsorption columns.

Recently a new method to obtain ceramic granular adsorbents has been reported by sintering of green bodies prepared by the mixing of semi-crystalline potassium tetratitanate, glass powder (obtained by milling of Pyrex® glass) and potato starch [14]. Tetratitanate ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) doped with SiO_2 has been obtained by chemical interaction of potassium polytitanate ($\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}=4$) and alumina-borosilicate glass and characterization showed a crystalline structure of high-strength similar to the potassium hexatitanate ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$).

The synthesized ceramic material presented excellent properties as a well developed porous structure and distribution, surface area ($2.3\text{ m}^2/\text{g}$) and mechanical properties (compressive strength of about 110 MPa). In general, Tetratitanate ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) doped with SiO_2 has demonstrated to have high effectiveness for removal of Pb^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solutions. In according to the obtained results, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ doped with SiO_2 is a promising material and a alternative as an adsorbent for industrial applications. In this study is reported the mechanism of the interaction of adsorbent with ionic lead and nickel on aqueous solution and an appropriated way for the industrial use of polytitanate based adsorbents. Batches and columns systems have been tested with two different metal ions (Pb^{2+} and Ni^{2+}) to verify the effectiveness of the adsorbents. Batches experiments were carried out to observe the behavior isothermic models and the dynamic systems to observe the good stability of the adsorbent in dynamic flows for long time periods.

2. Experimental

2.1. Adsorbent synthesis

Preparation of adsorbent material was made according to the method of extrusion-heat treatment described by Aguilar et al. [14] Preparation steps are described as follow: semi-crystalline potassium tetratitanate (45 W%), potato starch (50 W%) and milled Pyrex® glass (5 W%) have been mixed until to have a homogeneous mixture and 40% of distilled water was added based on total weight of solids. Cylindrical probes of a diameter of 5 mm and 6 to 9 mm of length were prepared by extrusion of pellets. Samples were dried at 65°C for 1 h and afterwards they were thermally treated at 1100°C for 0.5 h at a heating/cooling rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Potassium tetratitanate has been synthesized in according to previous work [15] by means of the thermal treatment of a precursor mixture (10 W% TiO_2 , 8 W% KOH y 82 W% KNO_3) for 1 h at 500°C .

Commercial potato starch was obtained from Sabritas S.A- de C.V., and TiO_2 , KOH and KNO_3 were acquired from Aldrich reagent grade (purity 99%). Nitrogen adsorption was used for the characterization of textural properties in a sorptometer Autosorb1C from Quantachrome.

2.1.1. Porosity and specific surface area in the granular adsorbent

By mercury porosimetry analysis was found that synthesized adsorbent based on Potassium Titanates had a 35% of porosity, mean size of transport pore of 0.4 microns, macropores in a range from 0.05 to 0.4 microns of diameter and mesopores with diameters less than 0.05 microns, in a intricated structure.

The specific surface area of the solid ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ doped with SiO_2) was determined by the BET methodology and it was found to be $0.65\text{ m}^2/\text{g}$ before the removal process.

Three sections in the column have been measured after the removal process and the results were in the bottom = 1.65, middle = 1.82 and the top $2.82\text{ m}^2/\text{g}$. In Fig. 1 is shown a summary of these measurements.

2.1.2. Calculation and prediction of phases

FactSage software has been used to calculate phases could precipitate and phase transformation during adsorption processes in the aqueous systems.

2.2. Chemical reagents and solutions (columns)

Lead Nitrate (Aldrich, 99% of purity) was used for adsorption tests in aqueous solution at a concentration of 155 mg/L in distilled water and a pH of 5.6. This solution (No. 1) was used on direct adsorption tests. In addition, solution 2 was prepared by mixing of nitric acid (1 M) and solution No. 1 to adjust pH to 3.5. Both solutions have been used to study the effect of pH on the efficiency and mechanism of Pb^{2+} removal from acid solutions, which is the most common condition found in industrial waste water [16]. In previous works only the authors investigated in batches systems. The amount selected for 155 mg/L is approximated than that more effective in batches.

All experiments were made at $23 \pm 2^\circ\text{C}$. A glass column (adsorber) of 25 mm of diameter and volume of 75 cm^3 was used and filled with 165 g of adsorbent pellets, and the packing volume obtained was 70 cm^3 . The aqueous solution was poured into to the column using a system of two attached vessels located over the column with a stable hydrostatic pressure of liquid (Fig. 1).

At starting, flow rate was made at $2 V_0/H$ ($140\text{ cm}^3/H$), which is a typical value for the operation of industrial adsorption columns [17]. To determine the flow rate, solution passing through packing was collected in a vessel and to study the lead retention mechanism, pH and evaluation of K and Pb concentrations. ICP Spectrometry of Iris Intrepid II by Thermoelemental Thermojarrel Ash, was used in the elemental analysis.

2.3. Ni batch solutions preparation

All experiments were carried out in sets. Solutions with 100 and 200 mg/L of Ni^{2+} were prepared using $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, company) and these solutions were used for Ni(II) ion stock during the adsorption experiments. All acids and bases were purchased from Merck and they were analytical grade. Distilled water by Milli-Q System (Millipore, USA) was used during the experimental studies. The pH meter was calibrated with pH buffer solutions by Merck of values 4, 7 and 10.

2.4. Adsorption of Ni and kinetic properties of Ni adsorption

Experiments in batches of Nickel were carried out using a series of Erlenmeyer flasks of 200 mL of capacity covered with Teflon sheets to prevent any foreign particle contamination. Effects of pH, concentration, dose, and shaking time were studied in this stage.

Isotherms have been run by taking different concentrations of Ni at the desired temperature and pH. These concentrations were decided after a good deal of preliminary investigation. After, the solutions were centrifuged and Nickel concentrations were determined in a supernatant using an Atomic Absorption Spectrometer.

Batch technique has been used due to its simplicity to determine the kinetic. A series of Erlenmeyer flasks of capacity 200 mL containing a definite volume of solutions of nickel of known concentrations were kept in a thermostatic shaking water bath. After the desired temperature was attained, a known amount of the adsorbent was added to each flask and the flasks were agitated mechanically. At given time intervals (from 0 to 1 h, samples were

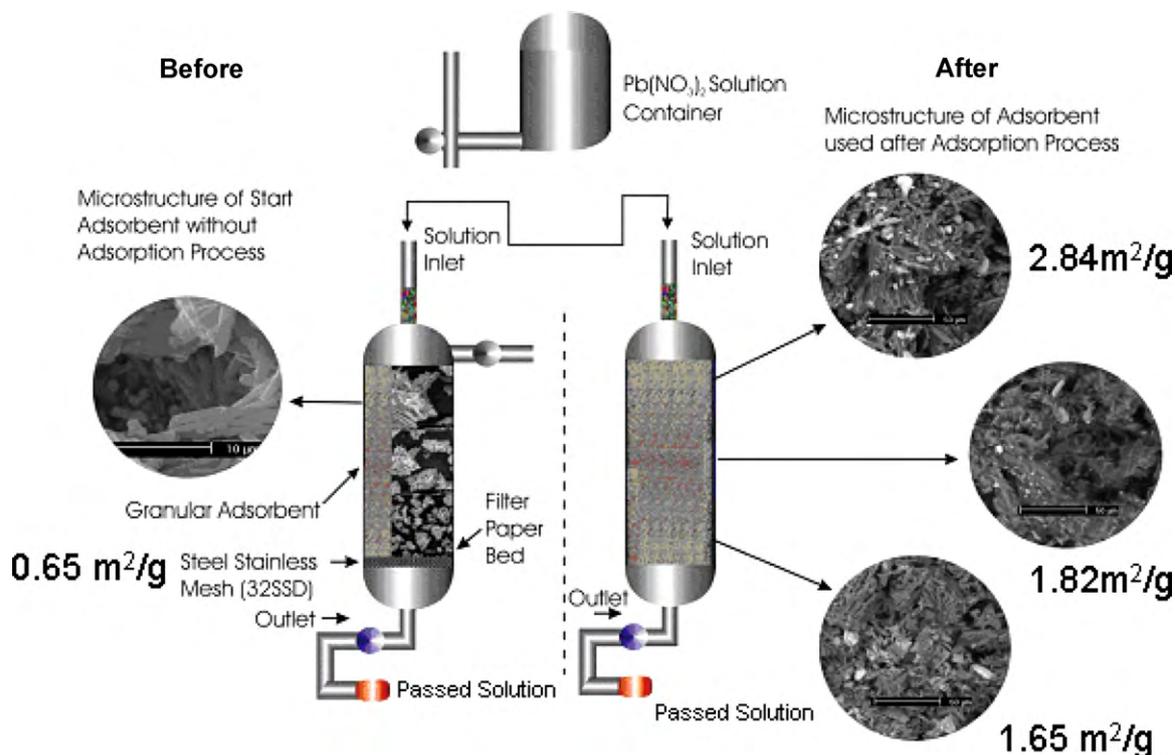


Fig. 1. Experimental arrangement for dynamic column studies.

collected each 15 m, after that, each hour until to complete 7 h), the solutions were centrifuged and the supernatants were analyzed for nickel using the Atomic Absorption Spectrometer. Equilibrium was achieved in 60 min for nickel.

The removal for nickel was developed by the Langmuir adsorption equation:

$$1/Q_{eq} = 1/Q_0 + 1/bQ_0 + 1/C_{eq} \tag{1}$$

where Q_{eq} is equilibrium metal ion uptake(mg/g), C_{eq} the equilibrium concentration in solution(mg/L), Q_0 represents the maximum uptake of metal ion (mg/g) and b is a constant related to the energy of adsorption (L/mg).

2.5. Characterization of adsorbents after adsorption tests

Saturated adsorbents after runs were dried at 95 °C during 2 h and analyzed in a X-ray Diffractometer by Philips X’Pert using K_{α} (Cu) radiation, a secondary monochromator (Ni filtering) at 40 kV and 30 mA.

SEM analysis were made in a Scanning Electron Microscope Philips XL30, ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) equipped with EDS (Pegasus, operated at 20 kV of acceleration voltage).

The dried adsorbent was milled and screened in a standard sieve mesh 10 and tablets of 10 mm of diameter and 15 mm of height were prepared by compression with a load of 192 MPa and thermally treated at 1100 °C during 1 h to sinter the ceramic material.

Several tests have been applied to the sintered tablets. Strength Compression and Leachability tests have been made in according to the ASTM C773-88 and GOST 1694-84 standards, respectively. In Leachability tests a sample of 10 g of ceramic material have been dissolved in 100 ml of distilled water at 96 °C during 5 h and analyzed by ICP to determine the lead ion content according to the procedure established in reference [18].

3. Results and discussion

3.1. Adsorption tests in column and effect of pH and reaction time.

In Table 1 is shown the amount of lead retained after adsorption experiments for aqueous solutions at the two pH levels of this study. As can be seen lead was removed from solution and in the case of the solution at pH 5.6 the amount of PbO is longer than 10% (w/w). For treatment under this condition the content of lead in solution changed from 155 to 0.05 to 0.1 ppm. The remained content of lead is within the specified for industrial wastewater discharge [18].

For contact time of 3 h or higher the changes on lead concentration for the aqueous solution were minimal.

For solution at pH 3.5, the lower lead content for treated solution was of 14–23 ppm. In Fig. 2 is shown an increase in the potassium content by the pass of solution in adsorption treatment of Pb^{2+} . Potassium concentration in solution was higher in a pH value of 3.5

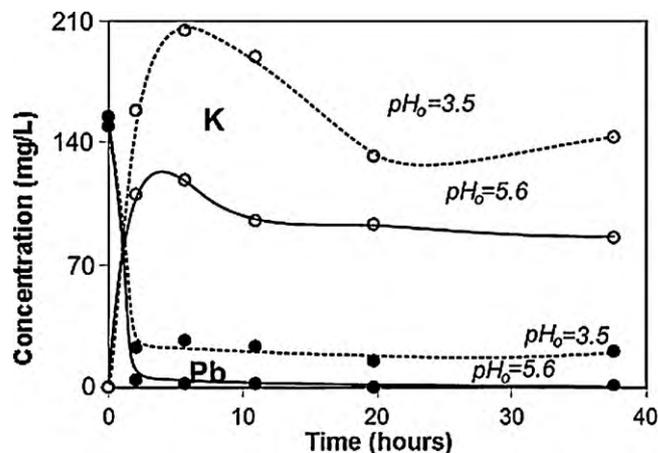


Fig. 2. Effect of contact time on the content of Pb and K in the passed aqueous solution prepared at pH of 3.5 and 5.6.

Table 1
Chemical analysis (columns) of potassium titanate before and after adsorption treatment. Results obtained from eight analyses taken from different parts of sample.

Adsorbent	Metal oxide (wt.%)			
	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	PbO
Before adsorption treatment	9.8 ± 2.2	15.5 ± 3.2	73.8 ± 1.9	0
After adsorption treatment under pH ₀ 5.6	3.8 ± 0.9	13.0 ± 2.2	64.5 ± 7.9	10.8 ± 4.6
After adsorption treatment under pH ₀ 3.5	3.5 ± 0.7	12.8 ± 1.3	64.1 ± 5.0	9.9 ± 5.9

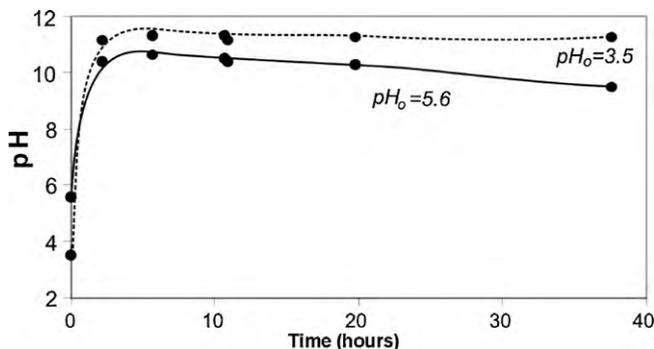


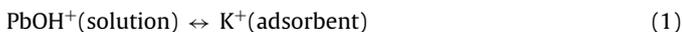
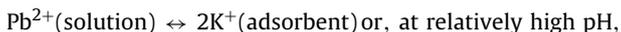
Fig. 3. Effect of contact time on the evolution of pH of passed aqueous solution.

than 5.6 and in both cases a maximum concentration was reached in times less than 5 h. In addition, stabilization in the potassium concentration was reached below the maximum concentration. The supply of the metal solution was continuous during the total time for each experiment.

The adsorption process involves the following [19]:



Taking into account high ion-exchange properties of different potassium titanates [10], the interaction between Pb (contained in aqueous solution) and the applied potassium titanate could involve two parallel ion-exchange processes [20,23]:



The higher concentration of protons for a pH value of 3.5 promotes the exchange between H⁺ and K⁺ ions, thus higher content of lead ions remain in solution. The exchange of potassium ions of the adsorbent by protons on solution increased the pH values of 3.5 to 11.3, and 5.6 to 10.6 in solution. Fig. 3 shows the influence of time and original pH value on the pH of solution after treatment of removal.

Obtained results confirm that adsorbent based in potassium tetratitanate doped with SiO₂ promotes the removal of lead from aqueous solutions. A better performance of adsorbent was found when the slightly acid solution (pH 5.6) was used. The pH in the aqueous solution of Lead, affected the ratio of chemical species [15]. Pb²⁺ ions are predominant at pH values below of 5. However besides Pb²⁺, a high content of Pb(OH)⁺ can also be found at pH values between 5 and 6. The precipitation of Pb(OH)₂ is favored at pH values up to 6.

In according to Zheng et al. [21] and Nunes et al. [22] potassium titanate has a high hydration rate and is transformed to the hydrated state, increasing thus the pH value and the content of K⁺ in the aqueous solution. At the starting of adsorbent/solution interaction, two parallel processes are present, the adsorption of Pb²⁺ and/or PbOH⁺ ions on the potassium titanate surface, and the

hydrolysis of this adsorbent. After the adsorption of Pb²⁺ ions, these ions take part in the ion exchange process with K⁺ cations located at channels of the adsorbent (Fig. 10) and the increase of pH promotes the precipitation of Pb(OH)₂ on adsorbent surface.

Also the adsorption processes have a high dependency of the pH.

The effect of the influence of pH on the adsorption processes can be explained with the help of loading effects on the adsorbent surface as follows.

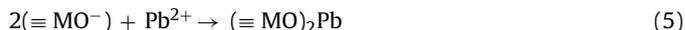
The speciation of Pb²⁺ depends of pH, [30]. While in a pH range from 2 to 5 lead there exist always and exclusively as Pb²⁺, to a value greater than 8 this is hydrolyzed to PbOH⁺ and Pb(OH)₂ (eqs. (1)–(2)).



At a pH of 2, the kind that prevails is the Pb²⁺. Similarly, due to reaction (eq. (3)) the adsorbed surface is positively charged. As the two possible charges, they repel each other adsorption efficiency decreases (when M = Metal).



A higher pH the adsorbent surface becomes negatively charged due to dissociation (equation 4) and which can be adsorbed Pb²⁺ and Pb(OH⁺). (eq. (5)).

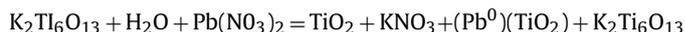


For the adsorbent, the affinity of Pb²⁺ to the surface can be described by eq. (6).



In this work preliminary tests were evaluated to observe the interaction between water and the adsorbent without the application of metal solutions. As result of this pH value after of 24 h was 10.6. With this consideration can be explained the formation of a small quantity of hydroxocarbonates or the possibility of the presence of surface complex as Hydrocerussite (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) than it can occurs at pH values from 4 to 5.

Calculate phases in adsorption lead and potassium titanates in aqueous systems can be as follow:



This calculate based of 1 mol for each compound.

Column test were made under constant hydraulic pressure. Fig. 4 shows the decrease of solution flow rate as a function of time on flow. As can be seen, flow remained constant almost during 10 h for solution with the higher pH, afterwards a trend of flow decrease is observed. For more acid solution the flow reduction trend was evident below 5 h.

3.2. Ni adsorption batch and pH studies of Nickel ions removal

Adsorption of Ni(II) on to adsorbent was systematically investigated by parameters such as initial concentration of Ni(II) ion in

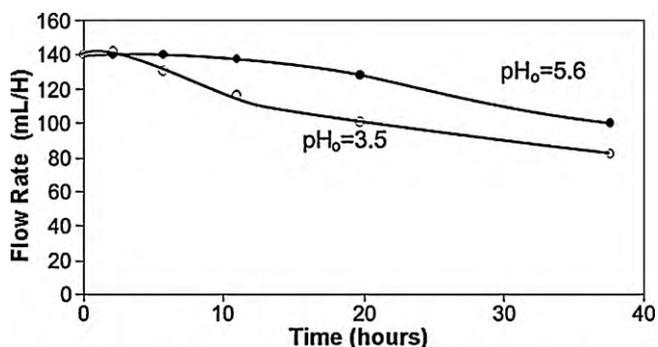


Fig. 4. Effect of contact time on the flow rate of aqueous solution.

solution, contact time, pH where single solution of Ni(II) ion was used. Maximum amount removed for nickel ions was 19.9 mg/g of adsorbent. At 7.5 pH value and 99.94% of total effectiveness of removal. This results are similar with those obtained by [26] and [29].

Fig. 6 shows nickel adsorption isotherms on contact time from experiments with 200 mg/L of Ni²⁺ with 7.5 and 8.0 starting pH values. The concentration of Ni²⁺ in the aqueous phase also changes from the initial added Ni²⁺ concentration to zero over a narrow pH range. The pH range over which Ni²⁺ is removed by adsorption in this study is 7.0–8.0 which is similar to that found by [27] for Ni²⁺ adsorption on hydrated oxides of Iron and Chromium. Fig. 7 shows removal percent of Ni²⁺ developed with start pH value of 7.0.

For the metal ion adsorbate, the percentage removal of the metal nickel is enhanced by the presence of an adsorbing surface at any given pH. The pH range over which adsorption (for example) takes place will depend to some extent on factors such as surface area and metal ion concentration. The extent of removal, at any given pH, resulting from coprecipitation is greater than the extent of removal resulting from adsorption for Ni²⁺.

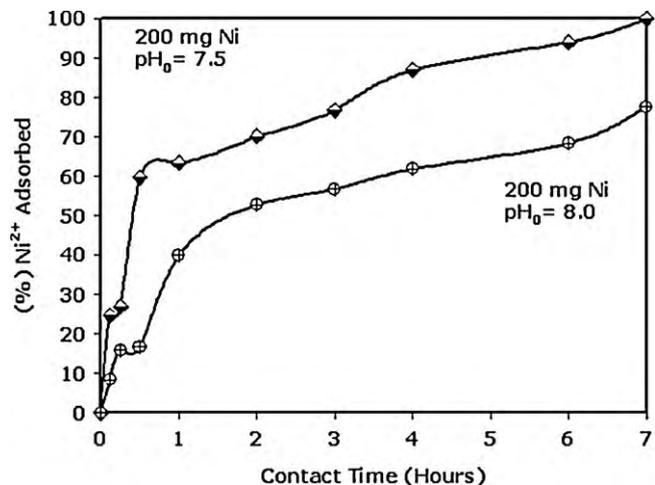
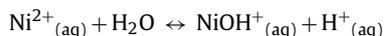
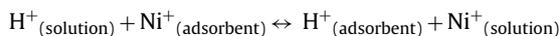


Fig. 6. Effect of Contact time on Ni²⁺ ions removal percentage in silica doped potassium titanates adsorbents. Batch results.

The main reactions for nickel ions can be presented as follows:



And the ion exchange of nickel adsorption could be as follows:



The following reaction of hydrolysis and adsorption can be presented in the solid solution interface.

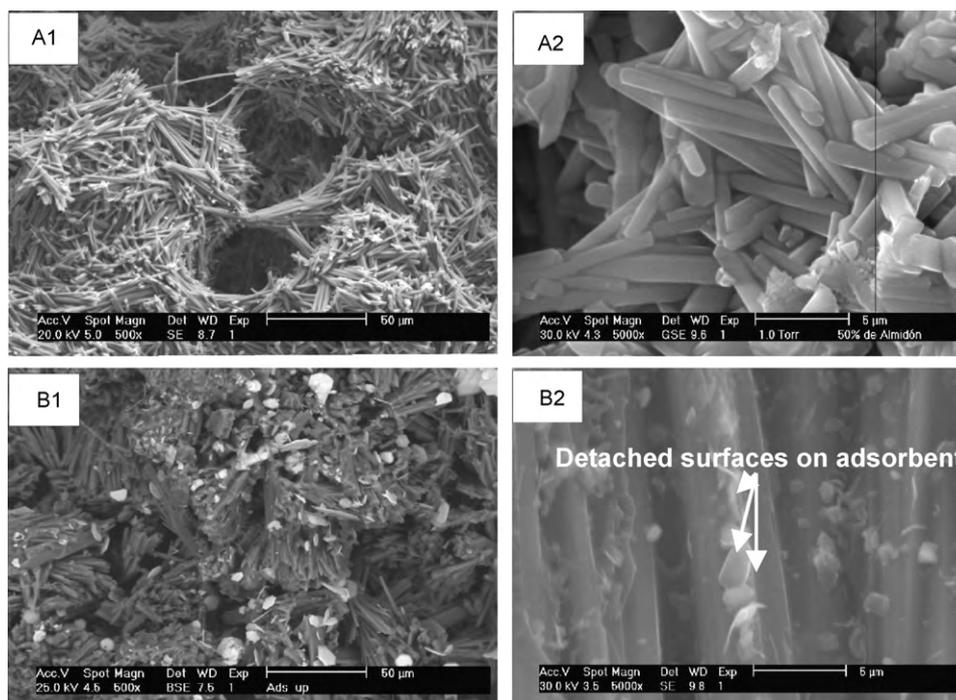


Fig. 5. SEM images of potassium titanate (A) before and (B) after adsorption treatment at 100 h of contact time. Magnification 500× (1) and 5000× (2).

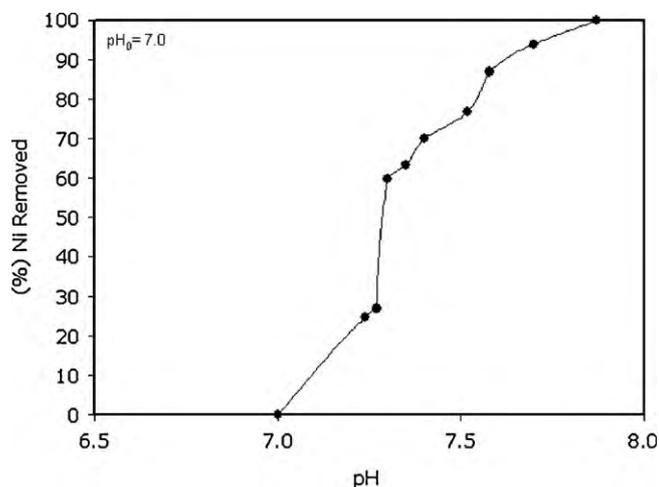


Fig. 7. Effect on start pH Ni^{2+} in the removal of Ni^{2+} ions on adsorption in silica doped potassium titanates adsorbents. Batch results.

From the experimental data is clear that the Ni^{2+} removal increase slowly and gets a maximum in a longer period of time. The consumption of nickel is faster on the start stages, and at the final stages can be constant.

The metal ions compete with the protons to obtain the surface sites.



3.3. SEM analysis

SEM analysis revealed that, during the contact between solution and adsorbent for the removal of lead, morphology of potassium

titanate particles changed (exfoliation and intercalation)[28] and particle size was increased twice as it can be observed in Fig. 5.

Textural characterization of used adsorbent indicated that the surface area was increased 30% of its original value. By SEM analysis was found that some particles segregated from matrix presented a chemical composition rich in Lead (47.8 ± 3.1 wt % PbO) and the ratio $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ was similar to potassium tetratitanate rather than the ratio of potassium hexatitanate. Theoretically, the maximum PbO content (for a total replacement of potassium) corresponds to 32% W of the exchanged titanate, thus, apparently the deposition of lead on these particles was not only by ionic exchange but also by Lead precipitation. The calculation was made taking into account that the limit is in agreement with the initial composition (% weight): $\text{SiO}_2 = 9.8$, $\text{K}_2\text{O} = 15.5$, $\text{TiO}_2 = 73.8$, and which corresponds to the composition as (% molar): $\text{SiO}_2 = 13.0$, $\text{K}_2\text{O} = 13.5$ and $\text{TiO}_2 = 73.5$. Thus if the entire K_2O content is replaced with the entire content of PbO gives the result of a change in W%, and which is given in Table 2.

The matrix of potassium titanate showed a composition with $78.1 \pm 2.2\%$ of TiO_2 , $17.7 \pm 2.1\%$ of K_2O , $3.5 \pm 0.5\%$ of SiO_2 and $1.8 \pm 0.3\%$ of PbO, which represent only the exchange of around 4% mole of the K_2O available. General chemical composition before and after of the purification for adsorption with pH solution of 5.6 is shown in Table 1, and for this case, the Lead quantified on titanate corresponds to an exchange of around 26% of all the K_2O available at the beginning of the treatment.

The adsorbent used during 40 h and subsequently heat treated at 1100°C showed a crystalline structure formed by acicular needles like the untreated sample, and the sintering process become evident as can be seen in Figs. 5 and 9.

Fig. 8, shows two SEM photomicrographs of adsorbents coated by nickel particles, chemical composition by EDS inside of fibers was: $\text{W}\% = 73.3\text{TiO}_2$, $18.5\text{K}_2\text{O}$ and 8.2SiO_2 . Chemical composi-

Table 2
 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ relationships for pure titanates and using SiO_2 in metallic removal columns treatment.

Comp.	SiO_2	K_2O	TiO_2	Total
W% (EDS) A	9.8 ± 2.2	15.5 ± 3.2	73.8 ± 1.9	100.0
Mol. weight *B	60.08	94.19	79.89	
Mole fraction (A/*B)* = g mol^{-1}	0.163	0.165	0.924	1.252
Mol%				
M% (EDS)	13.03	13.17	73.80	100
$R = (\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O})$				
Theoretical $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} = (\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}) = 5.60$			Real = $(\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2)/\text{K}_2\text{O} = 6.414$	
W% If it is changed all content of K_2O by PbO				
SiO_2 (g mol^{-1})	PbO (g mol^{-1})	TiO_2 (g mol^{-1})		Total
$60.08 \times 13.03 = 782.24$	$223.2 (\text{PbO}) \times 13.17 = 2939.54$	$79.89 \times 73.8 = 5895.8$		9617.58
8.13%	30.56%	61.31%		100%

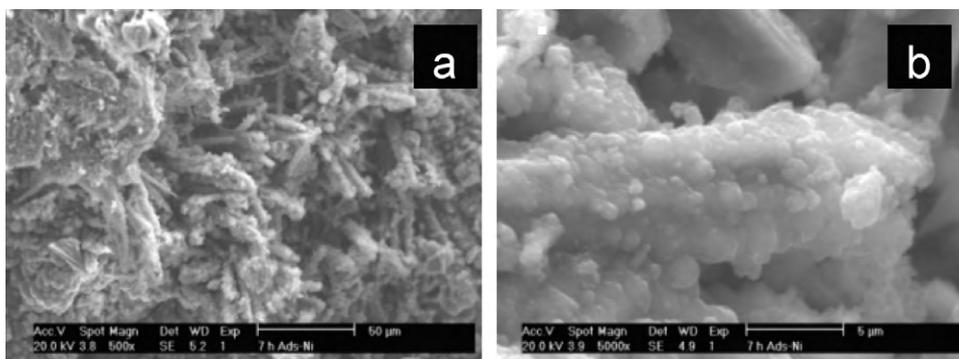


Fig. 8. SEM images, (a) adsorbent with nickel fine particles above its surface ($500\times$). (b) Same material $5000\times$. Both of them was taken in high vacuum mode with secondary electrons.

tion above fibers was: W%=50.6NiO, 32.8, TiO₂ 11.5K₂O and 5.1SiO₂.

3.4. XRD analysis

Fig. 9 shows the XRD patterns of samples before and after of the adsorption treatment, it is possible to observe that potassium tetratitanate doped with SiO₂ (K₂Ti₆O₁₃ = chart # 74-0275 ICDD database) structure is preserved and only small signals corresponding to PbO (Lead Titanium Oxide chart # 06-0452, ICDD data base) are formed due to the oxidation of Pb²⁺ during the the heat treatment. The XRD pattern for nickel titane was identified with chart # 01-76-0334.

PbO content on samples of potassium titanate after adsorption (10.8 ± 4.6%) and after adsorption and sintering treatment (10.9 ± 3.2%) indicates that lead is not lost during thermal treatment, since the values are within the experimental error of measurement. In According to the last, there is no risk in the sintering of exhausted adsorbents once saturation with Pb is reached.

3.5. Mechanical properties of heat treated samples

Compressive strength tests in sintered samples showed results of 280 ± 22 and 345 ± 12 MPa for samples with Lead and Nickel, respectively. Leachability resistance test was made by immersion in water at 96 °C during 6 h. Lead in water was lower than 0.002% and the nickel was lower than 0.006%, which indicates that both oxides have been stabilized on the titanate substrates, the risk of contamination by lixiviation is negligible after adsorbent disposal (Fig. 10).

The contact of the adsorbent with the aqueous solution of Pb promotes the degradation of surface as a consequence of saturation, transformation of the structure and change of the crystal morphology. These processes are produced by the hydrolysis of the SiO₂-doped potassium titanate, which is faster due to the transformation of tetrahedral silica that substitutes octahedral titania in potassium silicates that are soluble in water [24]. This SiO₂ dissolution promotes the degradation of adsorbent structure and increasing the size of pore channels [24]. This process explains the lost of SiO₂ on adsorbent which changes from 9.8 to 3.8 wt% as is shown in Table 1, as well as the increase of diameter of potas-

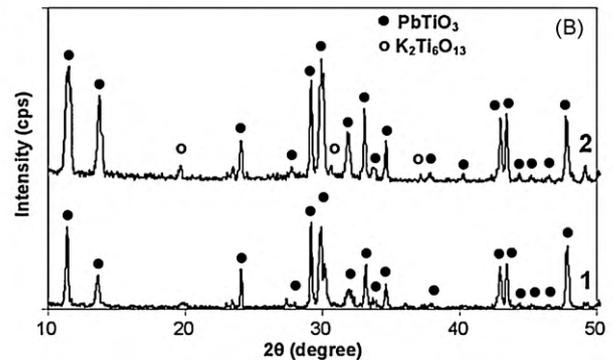
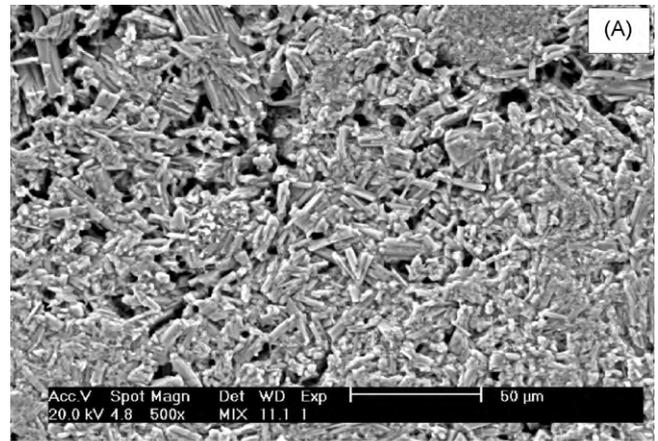


Fig. 9. SEM image of spent adsorbent after 38 h of contact time and thermal treatment and (A) XRD spectra (of this adsorbent) (B) before (1) and after (2) the thermal treatment made at 1100 °C. Main signals correspond to K₂Ti₆O₁₃ and PbTiO₃ (○).

sium titanate fibers (Fig. 5). In According to the SEM study, the surface of potassium titanate fibers is saturated with Pb²⁺ and gradually, flakes are formed and detached from surface (Fig. 5b2). The exfoliated flakes of Pb(OH)₂ and potassium silicates dissolved are deposited in pores (Fig. 5b1 and b2) which is confirmed by EDS analysis where TiO₂, K₂O, SiO₂ and a high content of PbO have been

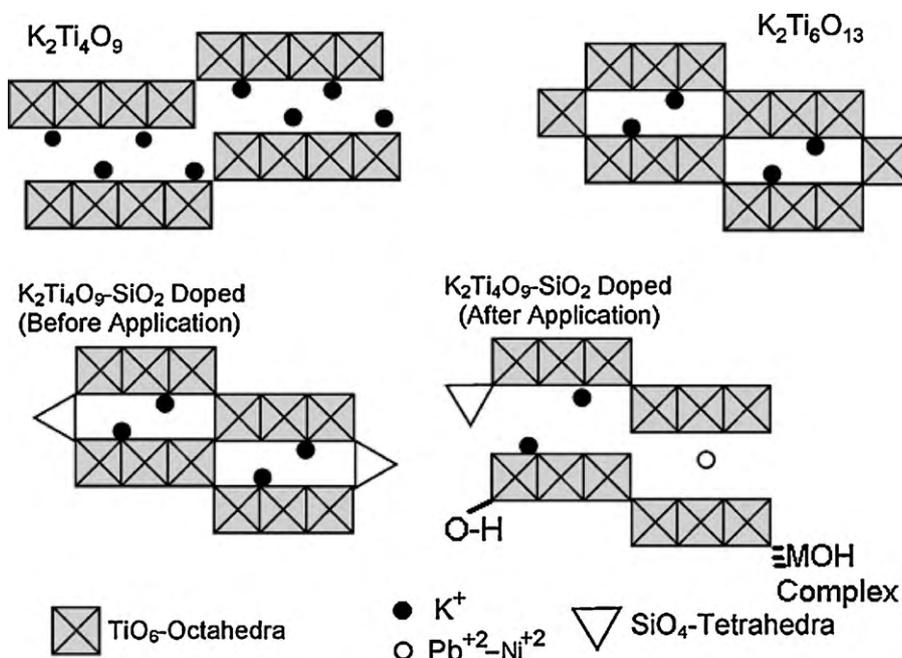


Fig. 10. Structural model of titanates and representation of SiO₂ doping and lead ion exchange.

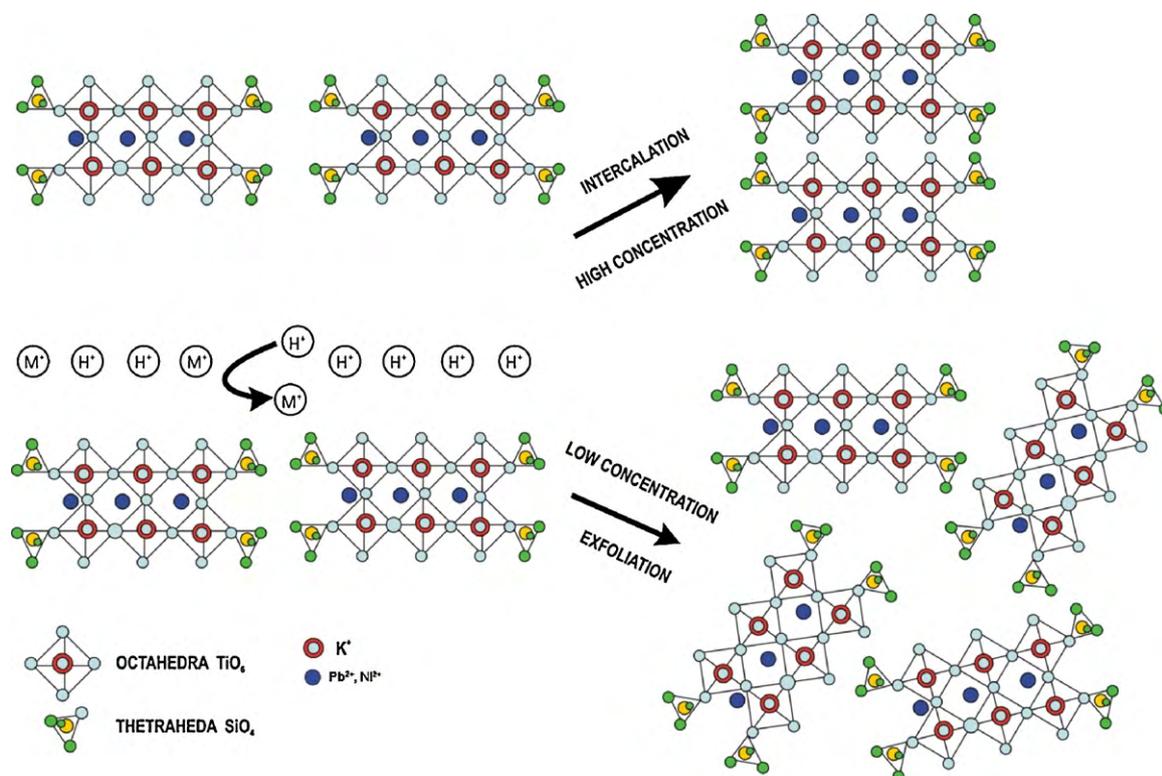


Fig. 11. Exfoliation and intercalation diagrams for titanates in metallic adsorption processes.

determined. These changes on the structure promote the degradation of the porous system on the adsorbent and even an increase in surface area is detected as a consequence of the opening of some channels in the fibers. The effectiveness of lead removal is diminished due to the reduction of flow rate through the adsorbent. (Fig. 5, B1 in comparison with Fig. 5 A1). In Fig. 11 is showed the two probable mechanism of reaction of metal ion at adsorption processes with potassium titanates.

For slightly acid solutions such as pH values between 5 and 6 the stability of adsorbent is higher, for a time period of 40 h. For solutions with a pH value of 3.6 the hydrolysis rate and the structural degradation rate are faster, thus reducing the lead removal rate (Fig. 3) and the effectiveness of lead removal for treatments of 2 h (Fig. 2). The re-use of exhausted adsorbents after regeneration treatments with acidic solutions is well known [7,16,25]. However the confining of the saturated solutions of lead obtained during the regeneration treatment represents a complicated problem. For potassium titanate adsorbent the structural degradation generated during the adsorption treatment limit the efficiency of acid regeneration. In spite of this disadvantage there are some benefits like its safety disposal after thermal treatment since the lead is stabilized in the structure as PbTiO_3 , which is a very stable chemical compound. The heat treated spent adsorbent also can be used in some practical applications without environmental risks, as manufacturing of ceramic substrates for the electric heaters (Pb) and pigments (Ni).

Potassium Titanates compounds exhibit properties and behavior unique than the rest of the others oxides (with structure as MO , MO_2 or M_2O_3 , etc.). Current studies reporting the characteristics interface—the adsorbed layer and the matrix of the adsorbent even are not studied.

4. Conclusions

The ceramic adsorbent based in a potassium titanate doped with silica (granulated form) was supported in an adsorption col-

umn and final results have shown the capacity for removal of lead and nickel from aqueous solutions. The mechanism for removal of metallic ions consist of an adsorption process combined with ionic exchange and precipitation. During the continuous contact time the structural integrity of pellets is affected, changing the aqueous flow rate. After reaching the maximum adsorption capacity the adsorbent can be heat treated to stabilize lead or nickel in the structure of the ceramic as PbTiO_3 or NiTiO_3 . The inert condition of the obtained ceramic allows its use for several applications such as ceramic substrates and pigments.

Acknowledgements

Authors thank the financial support of Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México), through the project SEP-CONACYT-2006 No 54883 and the scholarship given to M.A. Aguilar-González (No. 201784).

References

- [1] N. Gupta, S.S. Amritphale, N. Chandra, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 1194–1198.
- [2] D.E. Jacobs, R. Kevin, *Environ. Res.* 102 (2006) 352–364.
- [3] I. Chaari, E. Fakhfakh, S. Chakroun, J. Bouzid, N. Boujelben, M. Feki, F. Rocha, F. Jamoussi, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 545–551.
- [4] E. Demirbas, M. Kobya, S. Oncel, S. Sencan, *Bioresour. Technol.* 84 (2002) 291–293.
- [5] R.P. Han, W.H. Zou, Z.P. Zhang, J. Shi, J.J. Yang, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 384–395.
- [6] A.T. Paulino, J.A. Tessari, E.M. Nogami, E. Lenzi, J. Nozaki, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 75 (2005) 42–49.
- [7] J.M. Villora, P. Callejas, M.F. Barba, *Bull. Spanish Glass Cer. Soc.* 43 (2004) 75–79.
- [8] V. Cardoso, A. de Souza, P. Sartoratto, L. Nunes, *Colloid Surf. A* 248 (2004) 145–149.
- [9] J.-K. Moon, H.-T. Kim, Y.G. Shul, E.H. Lee, J.-H. Yoo, *Hwahak Konghak* 38 (2000) 847–852.
- [10] S.P. Mishra, N. Srinivasu, *Radiochim. Acta* 61 (1993) 47–52.
- [11] S.P. Mishra, S. Upadhyaya, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 189 (1995) 247–256.
- [12] S.P. Mishra, V.K. Singh, D. Tiwari, *Appl. Radiat. Isot.* 49 (1998) 1467–1475.
- [13] L. Magalhaes, A. Gouveia, R. Fernandes, *J. Alloys Compd.* 319 (2001) 94–99.

- [14] M.A. Aguilar, A.V. Gorokhovskiy, A. Aguilar, J.I. Escalante, *Bull. Spanish Glass Cer. Soc.* 47 (2008) 29–34.
- [15] A.V. Gorokhovskiy, J.I. Escalante, T. Sánchez, C.A. Gutiérrez, *J. Eur. Cer. Soc.* 24 (2004) 3541–3546.
- [16] J.G. Dean, F.L. Bosqui, K.H. Lanouette, *Environ. Sci. Technol.* 6 (1972) 518–524.
- [17] M. Klein. US patent 4505823 (1985) 1–11.
- [18] "Land Disposal Restrictions for Third Scheduled Wastes" 55 FR 22520, EPA, USA, 1990.
- [19] J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, V. Kumar Garg, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 211–220.
- [20] C. Appel, Q.L. Ma, R. Rhue, W. Reve, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67 (2003) 1707–1714.
- [21] S. Zheng, D. Yin, W. Miao, G.K. Anderson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 117 (1998) 105–109.
- [22] L.M. Nunes, V. de, A. Cardoso, C. Airoidi, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1089–1096.
- [23] S.P. Mitra, D. Prakash, Sheila Dhar Inst, Soil Sci. Univ. of Allhabad, India 3 (3) (1957) 151–153.
- [24] J.K. Lee, K.H. Lee, H. Kim, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 5493–5498.
- [25] S. Tan, T. Liu, H. Qi, Y. Zhang, *Guisuanyan Tongbao* 24 (2005) 50–52.
- [26] K. Kadirvelu, P. Senthilkumar, K. Thamaraiselvi, V. Subbram, *Bioresour. Technol.* 81 (2002) 87–90.
- [27] R.J. Crawford, I.H. Harding, D.E. Mainwaring, *Langmuir* 9 (1993) 3050–3056.
- [28] U. Unal, Y. Matsumoto, N. Tanaka, Y. Kimura, N. Tamoto, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12680–12689.
- [29] A. Corami, F. D' Acapito, S. Mignardi, V. Ferrini, *Mater. Sci. Eng. B* 149 (2008) 209–213.
- [30] J. Fergusson, *Environmental Impact and Health Effect*, 1st ed., Pergamon Inc., NY, 1990, pp. 57–63.