



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

MATERIALES PARA REMEDIACIÓN DE AGUAS: ESTUDIO COMPARATIVO DE LA RETENCIÓN DE METALES POR COLUMNAS DE CALCITA E HIDROXIAPATITA

Javier Alejandro Gómez del Río

Universidad Nacional de General San Martín
Comisión Nacional de Energía Atómica
Instituto de Tecnología
"Profesor Jorge Sábato"

**MATERIALES PARA REMEDIACIÓN DE AGUAS:
ESTUDIO COMPARATIVO DE LA RETENCIÓN DE
METALES POR COLUMNAS
DE CALCITA E HIDROXIAPATITA^(*)**

Javier Alejandro Gómez del Río

Directores

Dr. Daniel S. Cicerone
Dr. Pedro J. Morando

(*) Tesis para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION C A C

República Argentina

2001

A mis Padres

Miguel y Laura

Mis hermanas

Daniela y Fernanda

Mi novia

Mayumi

RESUMEN

Este trabajo explora la capacidad de retención de metales por materiales sencillos, cuyas materias primas son minerales abundantes en la naturaleza, de bajo costo y escaso impacto ambiental. Para ello se cualificó y cuantificó la interacción de los metales Cd, Zn y Co con los materiales calcita (CaCO_3) e hidroxiapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$] a partir de experimentos en batch y en flujo continuo en un amplio intervalo de concentraciones de metales ($4 < \text{pMe} < 8$) y pH ($6 < \text{pH} < 8,6$).

Se caracterizó por análisis químico, difracción de rayos X, espectroscopía IR y SEM la naturaleza química y física de dos muestras comerciales de calcita (CA) e hidroxiapatita (HAP). Dada la naturaleza del proceso de sorción se puso especial cuidado en la caracterización de las propiedades superficiales de estos materiales (área BET, movilidad, EDAX).

Los experimentos batch mostraron que la secuencia de afinidad de los metales es $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Co}$ para CA y $\text{Cd} > \text{Zn} \cong \text{Co}$ para HAP en el intervalo estudiado. La retención de metales aumenta con el incremento de pCa y pH. Un mecanismo de intercambio iónico (Me/Ca) no ideal describe la adsorción de Cd, Zn y Co sobre CA. En cambio para HAP se debe recurrir a un proceso mixto que involucra intercambio iónico no ideal y adsorción específica (Me/Ca y $\cong \text{PO}_4\text{O-Me}$). La dependencia de la sorción de metales con pH en CA es indirecta y resulta del cambio de solubilidad de sistema (al aumentar el pH aumenta pCa y la retención de metales).

A partir de experimentos en flujo continuo se determinó que la permeabilidad (k) de HAP y CA empaquetadas en columnas fue de $1,88 \cdot 10^{-7}$ y $3,26 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$, respectivamente. El aumento de Ca en los efluentes tratados, muestra una significativa contribución del mecanismo de intercambio iónico para ambos adsorbentes: en el caso de calcita, el 100 % y en el caso de HAP de hasta un 50 %. La columna de HAP utilizada en este trabajo (15 g de sorbente) permitió tratar 30 L de eluente contaminado con $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de Co y Zn y $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cd obteniéndose un efluente con niveles de metales por debajo de los exigidos para agua para consumo humano, levemente enriquecido en P y Ca. La columna de CA (15 g de sorbente) permitió tratar 0,09 L de un eluente contaminado con $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de Co y Zn y $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cd obteniéndose un efluente con niveles de metales por debajo de los exigidos para agua

para consumo humano y levemente enriquecido en Ca.

Estos resultados muestran que si bien ambos materiales son aptos para retener metales pesados, la HAP resulta ser el material elegido como mejor sorbente. Ello se debe a: i) su mayor eficiencia para retener Cd, Zn y Co (mas de dos órdenes de magnitud por gramo de material); ii) su estabilidad en un amplio intervalo de pH ($6 < \text{pH} < 9$) y iii) su menor pérdida de carga en arreglos de columnas de material empaquetado.

ABSTRACT

This work explores the retention capacity of heavy metals by simple materials, developed from abundant minerals in nature, with low cost and minimum environmental impact. In order to accomplish this objective, this study qualifies and quantifies the interaction of Cd, Zn and Co with calcite (CaCO_3) and hydroxyapatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$] through batch and continuous flux sorption experiments in a wide range of metal concentrations ($4 < \text{pMe} < 8$) and pH ($6 < \text{pH} < 8.6$).

Commercial samples of calcite (CA) and hydroxyapatite (HAP) have been characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. Due to nature of the sorption processes, special care has been taken in the characterization of the surface properties of these materials by BET area, electrophoretic mobility and X-ray energy dispersive spectroscopy.

Results from batch experiments showed that the affinities of the studied heavy metals for the CA and HAP surfaces followed the sequence: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Co}$ and $\text{Cd} > \text{Zn} \cong \text{Co}$. The retention of heavy metals increased with pCa and pH. A non-ideal ion exchange mechanism (Me/Ca) describes the adsorption of Cd, Zn and Co onto CA. In the case of HAP, sorption of heavy metals involves both non-ideal ion exchange and specific adsorption (Me/Ca and $\equiv \text{PO}_4\text{O}-\text{Me}$). The pH dependence is indirect in CA and results from solubility changes (pCa increases with pH, and so thus sorption of Cd, Zn and Co).

Continuous flux experiments show that the permeability (k) of HAP and CA are $1,88 \cdot 10^{-7}$ and $3,26 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$, respectively. The increase of Ca in the effluents reveals a significant contribution of the ion exchange mechanism; 100 % in case of CA, and up to 50 % for HAP. Fifteen grams of packed HAP allowed the treatment of 30 L of a contaminated ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Co, $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Zn, $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ Cd) eluent. The effluents had metal concentrations below the standard guidelines for potable water and were slightly enriched in P and Ca. The CA column (15 g of sorbent) allowed the treatment of 0,09 L of the above eluent; effluents have metal concentration levels below those of potable water and are slightly enriched in Ca.

Both materials, HAP and CA, can be used for heavy metal retention. The former has better performance for water treatment. This is due to: i) its greater efficiency for

the retention of Cd, Zn y Co (over two orders of magnitude per gram of material); ii) its higher stability in a wide range of pH ($6 < \text{pH} < 9$) and iii) its lesser pressure drop in packed columns arrays.

AGRADECIMIENTOS

A los Doctores Daniel Cicerone y Pedro Morando por su dirección, guía y consejos.

Al Dr. Miguel A. Blesa, Jefe de la Unidad de Actividad Química por el uso de sus instalaciones y equipos.

Al Dr. Alberto E. Regazzoni por su aliento y por su constante disposición a brindar cualquier tipo de ayuda.

A la Dra. Alicia Sarce y al Dr. Manuel Iribarren por su permanente apoyo.

Al Lic. Ricardo Garavaglia porque gracias a sus sólidos conocimientos en la técnica ICP-AOS se pudieron realizar gran parte de las mediciones.

A la Lic. Mayumi Matsuyoshi y a la Lic. Mariela Czerniczyniec por enseñarme a usar muchos de los equipos y técnicas de laboratorio.

Al Ing. Carlos Esquivel por su ayuda en los cálculos teóricos.

A la Dra. Ana Gabriela Leyva por la obtención de los difractogramas de rayos X.

A la Lic. Mariana Rosenbuch por las fotografías en el SEM y los análisis EDAX.

A mis compañeros de laboratorio, Rosana, Carina, Mario, Pablo, Jorge y Kleopatra.

A mis compañeros de maestría Cinthia, Pablo, Carlos, Félix, Cristina, Joaquín, Natalia, Estela y Oscar.

A Lidia Novoa, Edith Laiker y Ana Kurcín por su permanente colaboración.

INDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
AGRADECIMIENTOS	v
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
LOS MATERIALES	6
1 INTRODUCCION	6
2 ESTADO NATURAL Y PROPIEDADES	6
2.1 Hidroxiapatita	6
2.2 Calcita	9
3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS EMPLEADAS	11
3.1 Análisis elemental	11
3.2 Rayos X	11
3.3 Espectroscopia infrarroja.	12
3.4 Caracterización por microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia dispersiva en energía de rayos X (EDAX).	14
3.5 Área superficial y porosidad	15
3.6 Descripción termodinámica del sistema	21
3.7 Movilidades electroforéticas	24
3.7.1 Interfaz sólido/líquido	24
3.7.2 Propiedades eléctricas de la superficie	26
3.7.3 Materiales y métodos	27
3.7.4 Resultados y discusión	28
4 CONCLUSIONES	29
5 REFERENCIAS	30
CAPÍTULO II	
ADSORCIÓN DE CD, ZN Y CO SOBRE CALCITA E HIDROXIAPATITA:	
EXPERIMENTOS BATCH	32
1 INTRODUCCIÓN	32
2 SORCIÓN	32
2.1 Isotermas de adsorción. Modelos de equilibrio	34
3 ANTECEDENTES	36
4 MATERIALES Y MÉTODOS	37
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
5.1 Adsorción de metales sobre CA e HAP	40
5.2 Modelado de la adsorción	44
6 CONCLUSIONES	51
7 REFERENCIAS	52
CAPÍTULO III	
ADSORCIÓN DE CD, ZN Y CO SOBRE CALCITA E HIDROXIAPATITA:	53
EXPERIMENTOS EN COLUMNAS	53
1 INTRODUCCIÓN	53

1.1 Separaciones con lecho fijo	53
1.2 Balance de masa de un elemento diferencial	54
1.3 Densidad y porosidad	56
1.4 Pérdida de carga en un lecho poroso	57
1.5 Trazadores	59
2 ANTECEDENTES	61
3 MATERIALES Y MÉTODOS	61
3.1 Medidas de densidad	61
3.2 Descripción de las columnas	62
3.3 Ensamblado de la columna	63
3.4 Preparación del Relleno	64
3.5 Armado de la columna	65
3.6 Acondicionamiento del relleno	66
3.7 Trazador	66
3.8 Adsorción	67
4 RESULTADOS	67
4.1 Pérdida de carga	67
4.2 Trazador	69
4.3 Perfil de concentraciones de los metales en la columna	71
4.4 Concentración de metales en el efluente de la columna	73
5 CONCLUSIONES	75
6 REFERENCIAS	76
CAPÍTULO IV	
4 CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	78
4.1 Conclusiones generales	78
4.2 Trabajo a futuro	79

INTRODUCCIÓN

En la última década se ha tomado conciencia, a escala mundial, del impacto de las actividades humanas en el medio ambiente. Distintas áreas del conocimiento han sido requeridas para aportar soluciones a temas tales como: minimización del consumo de energía, disminución de residuos sólidos, efluentes líquidos y emisiones gaseosas, remediación de sitios contaminados, aprovechamiento eficiente de recursos renovables y no renovables. Cabe destacar que dada su carencia y desmedida contaminación, recientemente se ha incluido al agua en la categoría de recurso no renovable.

Esta problemática genera en el área de las Ciencias de los Materiales tres tipos de requerimientos: 1) la síntesis de materiales sustitutos más ecológicos (de menor impacto ambiental) tanto en el producto final (degradabilidad y toxicidad de sus componentes) como en su proceso de obtención; 2) la optimización de los procesos de obtención de materiales ya conocidos en los casos en que no es posible su reemplazo a fin de minimizar el consumo de energía; y 3) el desarrollo de productos capaces de restituir o remediar el estado de contaminación de un recurso.

Dentro de éste último ítem debe incluirse no sólo la síntesis de nuevos materiales sino, muy especialmente, la utilización de materiales naturales abundantes, de bajo costo de obtención y de mínimo impacto ambiental. La calcita (CaCO_3) y la hidroxiapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$] cumplen con los requisitos antes mencionados por lo cual han sido elegidos, en este trabajo, para explorar sus propiedades de retención de metales en el tratamiento de un efluente industrial.

La calcita es utilizada en el tratamiento primario de efluentes para ajustar el pH, de manera de optimizar la precipitación de óxidos e hidróxidos metálicos [1],[2]. Se la utiliza también como adsorbente junto a los óxidos de Fe y Al. Este hecho nos hizo pensar que podría ser utilizada como material de referencia frente a hidroxiapatita en los experimentos de retención de metales. Como ya se utiliza en el tratamiento de agua, tiene la ventaja de contar con una cadena de distribución y el personal que opera las plantas tiene conocimiento sobre su transporte y almacenamiento.

Se conoce la capacidad de la hidroxiapatita para retener Pb, Cd, Zn, U, As y Sb (ref. [3] y ref. allí citadas). Por otra parte, los gauchos de la Llanura Pampeana ya filtraban el agua con huesos molidos para mejorar su sabor. Sin embargo la literatura no

presta demasiado atención a sus no bien estudiadas propiedades superficiales. Se eligió además a la hidroxiapatita por su variedad de posibles sitios reactivos: Ca y PO_4^{3-} para intercambio iónico y PO_4^{3-} y OH^- para complejación superficial.

Los metales Cd , Zn y Co fueron elegidos por su ecotoxicidad (efectos tóxicos en organismos no humanos, poblaciones y comunidades) y porque la literatura no presenta información consistente respecto de su interacción con hidroxiapatita.

El Cd se utiliza como recubrimiento de otros metales, en fotografía, combinado con el fósforo de los televisores, en baterías de níquel-cadmio y pigmentos [1]. Este metal se libera por la incineración de residuos, uso de combustibles, industrias de chapado de Cd y de baterías recargables, corrosión de tubos galvanizados, efluentes de refinерías de metales. Es el más tóxico de los tres metales estudiados. El Cd actúa con otras sustancias incrementando la toxicidad de Zn y Cu . Cd y CN^- interactúan sinérgicamente a partir de 5 mg/l. Ca y Mg tienen efecto antagónico sobre la toxicidad de Cd . Este último puede concentrarse en hígado, riñones, páncreas y tiroides. Puede bioconcentrarse en plantas marinas (1000 veces), moluscos (900-1600 veces), peces (3000 veces), invertebrados marinos (250000 veces) e invertebrados de agua dulce (4000 veces). La vida media en el cuerpo humano es de 200 días. El Cd presente en el polvo en suspensión es irritante cuando es inhalado, provocando dolores de cabeza, náuseas, vómitos, diarreas y dolores abdominales luego de su ingestión [4]. El máximo permitido por el Código Alimentario Nacional [5] para aguas potables es $5 \mu\text{g l}^{-1}$. El máximo en suelos es $5 \mu\text{g l}^{-1}$, para irrigación es $10 \mu\text{g l}^{-1}$ y en agua dulce superficial $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$ [6]. Los métodos aprobados por la EPA de remoción de Cd son: coagulación, filtración, intercambio iónico, ablandado con limo, ósmosis inversa.

El Zn se utiliza fundamentalmente en la industria eléctrica, las baterías, los galvanizados sobre hierro y en el bronce como aleante, en utensilios de cocina, en trenes y automóviles y la industria del plástico [1]. La presencia de Cu parece tener un efecto sinérgico en la toxicidad del Zn . La dureza del agua disminuye este efecto sinérgico. El Ca es un antagonista de la toxicidad del Zn en peces. El Zn puede persistir en agua indefinidamente. Puede bioacumularse en branquias y huesos, en plantas marinas (1000 veces), en invertebrados (40000 veces), ostras (100000 veces), peces (2000 veces) y plantas de agua dulce (4000 veces). Su tiempo de residencia en seres humanos es de 933 días. Los niveles de concentración permitidos para peces son: 0,1 ppm. Es tóxico para la vida acuática. Afecta el gusto del agua en bajas concentraciones. El Zn no muestra

efectos crónicos para el hombre. Elevado pH, quelatos orgánicos y fosfato disminuyen su movilidad [3]. La cantidad máxima de Zn permitida por el Código Alimentario Nacional es de $5000 \mu\text{g l}^{-1}$ [5]. Este mismo límite se aplica para el agua de irrigación y para fuentes de agua para consumo humano [6]. Para aguas dulces superficiales el límite máximo es $30 \mu\text{g l}^{-1}$ para permitir la vida acuática. El Zn es un elemento traza esencial para la vida humana.

El Co se utiliza en la industria eléctrica, electrónica, en los plásticos, las pinturas, galvanizados [1]. Altas concentraciones de Co deprimen la producción de eritrocitos. Intoxicación accidental en niños puede producir cianosis, coma y muerte. Otros efectos indeseables del Co son dolor torácico, dermatitis, náusea y vómitos, falla cardíaca por consumo de cerveza con 1,2-1,5 ppm de Co, debilidad, anorexia y fatiga. La ingesta diaria promedio de Co en EEUU es de $300 \mu\text{g}$, más $6 \mu\text{g}$ provenientes del agua y $0,1 \mu\text{g}$ del aire. La mayor fuente de Co son los alimentos, especialmente los vegetales de hoja verde (hasta $0,5 \text{ mg/kg}$ de peso seco). El Co es más fácilmente meteorizado que el Ni. Los procesos microbiológicos pueden solubilizarlo al igual que al Mn. Bajo continua exposición se han observado bioconcentraciones de 200-1000 veces. El pH define su fitotoxicidad y retención. Por ejemplo, es menos retenido en suelos ácidos [3]. El límite permitido en agua de irrigación y agua para bebida de ganado es $50 \mu\text{g l}^{-1}$ y $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ respectivamente [6]. No hay en la legislación local niveles guía de calidad de agua para fuentes de agua de bebida humana con tratamiento convencional. En Arizona, EEUU se ha fijado un valor de $0.70 \mu\text{g l}^{-1}$ para agua potable, $40 \mu\text{g l}^{-1}$ en Wisconsin, EEUU. La Food and Drug Administration (EEUU) ha fijado el valor de 250 mg/l de CoCl_2 para agua para consumo humano embotellada [3]. El Co es un elemento traza esencial para la vida humana.

Este trabajo cualificó y cuantificó la interacción de los metales Cd, Zn y Co con los materiales calcita e hidroxiapatita como paso previo a la optimización del proceso de retención de metales en procesos en continuo. Para ello, en el Capítulo I se describen los materiales empleados en lo que hace a su naturaleza química y sus propiedades fisicoquímicas directamente involucradas en este estudio. Se presentan los análisis realizados a los efectos de caracterizar unívocamente las muestras y se analizan las posibilidades que “a priori” presentan cada uno de ellos. En el Capítulo II, a partir de experimentos en batch se miden las isothermas de adsorción de Cd, Zn y Co sobre calcita e hidroxiapatita, lo cual permite caracterizar los parámetros fisicoquímicos de

interacción en un amplio intervalo de pH (6 a 8,6) y concentraciones de los metales ($4 < \text{pMe} < 8$). Se plantea así, el desafío de obtener un modelo de predicción del comportamiento del intercambiador en un proceso de purificación de aguas a partir del conocimiento íntimo de los mecanismos involucrados (Capítulo III). Por último se presenta un capítulo de conclusiones y recomendaciones para posibles trabajos a desarrollarse en el futuro.

Palabras clave: Hidroxiapatita, calcita, metales, adsorción, tratamiento de efluentes

REFERENCIAS

- [1] G. KIELY, "Ingeniería Ambiental. Fundamentos, Entornos, Tecnologías y Sistemas de Gestión.", Mc Graw Hill/Interamericana de España, SAU. Madrid, España.1999.
- [2] PERRY R. H., GREEN D. W., "Perry's Chemical Engineers' Handbook" seventh edition, McGraw-Hill, 1999
- [3] LEYVA A., MARRERO J., SMICHOWSKY P., CICERONE D. "Sorption of Antimony onto Hydroxyapatite. Environmental Science and Technology, 35, 3669-3675, 2001.
- [4] Hazardous Substances Databank (HSDB), a database of the National Library of Medicine's TOXNET system (<http://toxnet.nlm.nih.gov>) on June 12, 2001.
- [5] Código Alimentario Argentino. Capítulo XII: Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Res. MSyAS N° 494 del 7/07/94
- [6] Ley 24051. Residuos Peligrosos. Decreto Reglamentario 831/93.

CAPÍTULO I

LOS MATERIALES

1 INTRODUCCION

En este capítulo se describen los materiales empleados en lo que hace a su naturaleza química y sus propiedades fisicoquímicas directamente involucradas en este estudio. Se presentan los análisis realizados a los efectos de caracterizar unívocamente las muestras y se analizan las posibilidades que “a priori” presentan cada uno de ellos.

2 ESTADO NATURAL Y PROPIEDADES

2.1 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (**HAP**) es un fosfato básico de calcio cuya fórmula química es $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$. Su masa molar es de $502,32 \text{ g mol}^{-1}$. En la bibliografía y en catálogos no existe uniformidad en la forma de nombrarla tanto en castellano como en inglés; así, se la menciona como hydroxylapatite, calcium-phosphate-hydroxide, apatite-hydroxy; pentacalcium-monohydroxyorthophosphate, ortofosfato básico de calcio, monita; monohidroxiortofosfato de pentacalcio [1]. La HAP pertenece al grupo de las apatitas, $\text{Ca}_{5-x}(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ [2], que son fosfatos de calcio con distintos reemplazos de F^- , Cl^- , y CO_3^{2-} , en la red cristalina. Resulta de reemplazar el F^- por OH^- en la fluoroapatita en un medio con abundante agua.

La hidroxiapatita es un sólido transparente-translúcido, de dureza 5 en la escala de Moss, que funde a 1670°C y se descompone a 1100°C . Su densidad está comprendida entre $3,1$ y $3,2 \text{ g cm}^{-3}$. Es poco soluble en agua: a pH 7 su solubilidad es de $0,01 \text{ g dm}^{-3}$ y a pH 6 es de $0,06 \text{ g cm}^{-3}$ (cálculos termodinámicos efectuados con MINEQL ver 4.0), aumentando drásticamente a valores de $\text{pH} < 5,0$ (ver sección 4). Su red cristalina tiene simetría hexagonal bipiramidal [3] y su celda unidad (ver Fig. 1) es hexagonal con parámetros de red $a_0 = 9,42 \text{ \AA}$ y $c_0 = 6,88 \text{ \AA}$ [4]. Tiene hábito prismático (agujas arregladas en rosetas) o tabular [3].

Las apatitas se encuentran en la naturaleza en rocas ígneas. Pese a no ser muy abundantes, es fácil encontrarlas puesto que son segregadas junto con titanio al

solidificarse el magma. Las apatitas son el componente principal de las rocas alcalinas y el mayor constituyente de los huesos y dientes; el 95% del fósforo en la naturaleza se encuentra en forma de apatita. Se produce en forma simultánea con otros minerales ricos en grupos hidroxilos, tales como el talco (silicato básico de magnesio $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) y la clorita (Silicato básico de aluminio, hierro y magnesio $(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$). Es frecuente encontrarla como constituyente accesorio de todas las clases de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas. Se halla también en pegmatitas (feldespato y cuarzo) y filones, probablemente de origen hidrotermal. También se la encuentra en las rocas magnéticas titaníferas [5].

En Argentina se la encuentra en cristales de hasta 2 cm en las calizas (rocas sedimentarias de origen marino) cristalinas de San Antonio (Departamento de Punilla, Córdoba); en batolitos graníticos (rocas volcánicas que contienen rocas más duras que aquellas que fueron enfriadas en la superficie terrestre) de Achala (Pcia. Córdoba) y Comechingones (Pcia San Luis); en masas de hasta 40 cm en las pegmatitas de Cerro Blanco, Tanti (Departamento de Punilla, Córdoba); en forma de granos o pequeños ojos en las minas de Totora (Departamento de Junin, San Luis) y en forma de cristales prismáticos en las pegmatitas de las proximidades de Naschel (San Luis) Aparece como mineral de ganga (materia que acompaña a los minerales y que se separa de ellos como inútil) en algunas vetas tipo hipotermales wolframíferas (minas San Virgilio y Berrotarán, Córdoba y Los Cóndores, San Luis) y en filones de cuarzo asociada a molibdenita (MoS_2) y muscovita (mina La Majadita, San Juan) [6].

Sus principales yacimientos fuera del país están en la costa sur de Noruega, entre Lagenessund y Arendal; en la mena magnética de Kiruna, Suecia; en Durango, México; en Ontario y Quebec, Canadá; en el Tirol, Suiza y en Jumilla, España. En Estados Unidos puede encontrárselos en Aubur, Maine; Saint Lawrence County, Nueva York; Alexander County, Carolina del Norte y San Diego County, California [3].

Los minerales apatíticos se explotan en la actualidad con finalidades muy diversas. Las aplicaciones más directas están vinculadas con la obtención de fósforo y ácido fosfórico de uso en la industria de los fertilizantes. Deben también mencionarse su uso en la confección de cristales para láser [7] y su creciente importancia en el campo de los biomateriales por su aplicabilidad en implantes óseos y dentales. Respecto a su utilización como material de intercambio la HAP se aplica en cromatografía, en columnas

intercambiadoras para proteínas [1]. Su valor de producción f.o.b. en la mina para el año 2000 fue de aproximadamente 26 US\$ la tn [8].

En nuestros experimentos se utilizó HAP comercial (Baker, p.a.) la que fue sometida a distintos ensayos de caracterización, los que se describen en la sección 3.1.

La **Tabla I** indica las coordenadas de los átomos en la celda unidad. Con estos valores se puede construir la celda unidad y obtener el número de átomos de Ca proyectados sobre la cara (0,0,1). Con este valor y el tamaño de la celda unidad se puede obtener el número aproximado de sitios activos (Ca) por unidad de superficie.

Tabla I. Coordenadas de los átomos de la celda unidad de HAP

Elemento	X	Y	Z
Ca	0,2465	0,9931	0,25
Ca	0,333	0,666	0,0013
H	0	0	0,0608
O	0	0	0,1978
O	0,3282	0,4846	0,25
O	0,3433	0,2579	0,0704
O	0,5876	0,4752	0,25
P	0,3983	0,3683	0,25

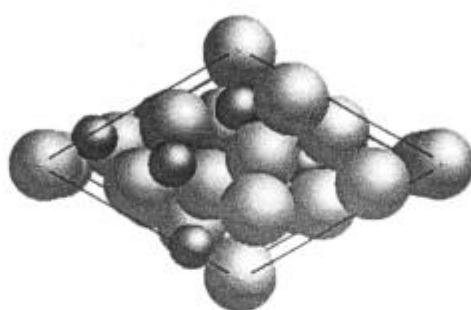


Fig. 1. Celda unitaria de HAP.

El número de sitios Ca proyectados sobre una cara 001 de HAP es de 7 sitios nm^{-2} .

$$(1,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2})$$

2.2 Calcita

La calcita (CA) es un carbonato de calcio (CaCO_3) cuya masa molar es de 100 g mol^{-1} . Se la menciona en la bibliografía como espato de calcio. Según la microestructura que presenten los cristales, se la puede encontrar con los nombres de Espato de Islandia, creta, mármol, toba calcárea y espato de Atlas. Es un sólido incoloro o blanco lechoso con brillo vítreo, de dureza 3 en la escala de Moss y frágil. Funde a 1339°C . Su densidad es de $2,72 \text{ g cm}^{-3}$. Su solubilidad en agua a pH 7 es de $0,3 \text{ g dm}^{-3}$ y a pH 6 es de 3 g dm^{-3} [9]. Se electrifica al comprimirse o maclarse (mecanismo de deformación en el que la zona deformada queda como imagen especular del cristal original, con el plano de maclado como plano de simetría). La calcita pertenece al sistema trigonal, clase ditrigonal escalenoédrica. Presenta una celda unidad (ver Fig. 2) hexagonal, romboédrica centrada, con parámetros de red $a_0 = 4,98 \text{ \AA}$ y $c_0 = 17,02 \text{ \AA}$ [10].

La CA es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre. Se forma en distintos procesos geológicos. La de origen hidrotermal, se forma en cantidades considerables mediante la resedimentación o recristalización de calizas; la de origen meteórico, a partir de minerales con cal que se descomponen en la corteza de meteorización y el dióxido de carbono del aire; por último, la de origen sedimentario, aparece en los fondos marinos (por encima de los cuatro mil metros de profundidad) por precipitación de enormes masas de CaCO_3 (inicialmente en forma de limos calcáreos, plantas y animales invertebrados muertos) [9].

Los yacimientos dentro del país se encuentran en San Juan, Mina Corsan, depósitos de calcita localizados en las fajas calcáreas de la provincia geológica de la Precordillera, en las subprovincias de la Precordillera Central y Precordillera Oriental. Las unidades que los contienen son de edad cámbrica (primero de los períodos geológicos en que se divide la era primaria) y ordovícica (segundo período de la era paleozoica). Se originan en la disolución de CaCO_3 de las calizas por aguas bicarbonatadas ascendentes y su deposición en fracturas. Están vinculadas genéricamente a los yacimientos de calizas y dolomías, $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$. Las principales provincias productoras son San Juan, Mendoza, Neuquén, Córdoba y San Luis [11].

Los principales yacimientos de CA fuera del país se encuentran como espato de Islandia en el río Nízhniaia Tunguska en la ex Unión Soviética y en Zeravshán – Guisar,

Pskem – Ugam (Asia Central); como creta en los Urales (Ufaléi, Zlatóúst), en Carelia, en Transbaikal, en Crimea y como mármoles de Carrara en el golfo de Génova y en Grecia [12].

Entre las aplicaciones de la calcita, se encuentra la construcción de instrumentos ópticos de espato de Islandia en virtud de su alto índice de refracción. El espato asbestiforme y el ónix de mármol se utilizan en orfebrería y artículos de arte. Las calizas en la industria química son materia prima para la extracción de cal y en la fabricación de cemento. En la industria metalúrgica (calizas pobres en fósforo y azufre) cumplen la función de fundente en los altos hornos. Los mármoles pulimentados se emplean como material de construcción para revestimientos de paredes internas, en escultura y electrotecnia. La creta se usa para fabricar cemento, colorantes, pasta para dientes, caucho [12].

En Argentina la CA tiene aplicación en la industria calera, farmacéutica, pintura (38,5%), cerámica (25,5%), química, acero, soda ash, refinerías de azúcar, vidrio, desulfuración de gas, purificación de agua, tratamiento de efluentes, pigmentos, papel (15,4%), plástico (10,3%) y agricultura (como fertilizante). La calcita pertenece al rubro de minerales no metalíferos. Su valor de producción en planta para el año 2000 fue de 56,60 US\$ la tn. [8].

La **Tabla II** muestra las coordenadas de los átomos en la celda unidad de CA.

Tabla II

Atomo	X	Y	Z
C	0	0	0,25
O	0,2573	0	0,25
Ca	0	0	0

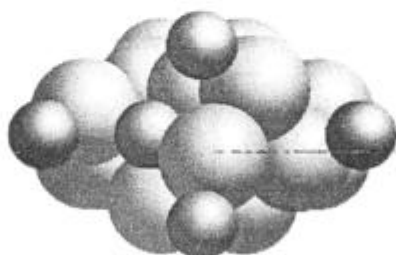


Fig. 2. Celda unitaria de CA.

Al proyectar los sitios Ca sobre una cara 001 resultan 5 sitios nm^{-2} . ($8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$)

3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS EMPLEADAS

3.1 Análisis elemental

Una cantidad exactamente pesada de CA e HAP fue disuelta en HCl 10^{-2} M y aforada a volumen fijo. Se determinó la concentración elemental por complejometría, gravimetría y cromatografía iónica (P, Ca y C) [13]. La **Tabla III** muestra que la CA se encontraba levemente empobrecida en calcio ($< 2\%$) y la HAP en fosfato. Utilizando espectroscopía infrarroja (ver sección 3.3) y midiendo C inorgánico se comprobó que la HAP estaba carbonatada y la CA enriquecida en carbono (resultado compatible con la presencia de un 4.39% en bicarbonato).

Tabla III. Composición elemental de CA e HAP

	Ca med (% P/P)	Ca calc (% P/P)	P med (% P/P)	P calc (% P/P)	C med (% P/P)	C calc (% P/P)	Ca/P med mol mol ⁻¹	Ca/P calc mol mol ⁻¹
CA	38,4±0,3	40,1		--	13,53±0,02	12	--	--
HAP	38,3±0,3	39,89	16,9±0,2	18,5	Trazas		1,75	1,67

3.2 Rayos X

La **Fig. 3** y la **Fig. 4** muestran los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo obtenidos con un difractómetro X'Pert System PW3710 Philips (Almelo, Neatherlands). Se utilizó radiación CuK α . La comparación con patrones [14] permitió confirmar (como se ve en las figuras) que la identidad mineralógica y la cristalinidad de los materiales corresponden a calcita e HAP.

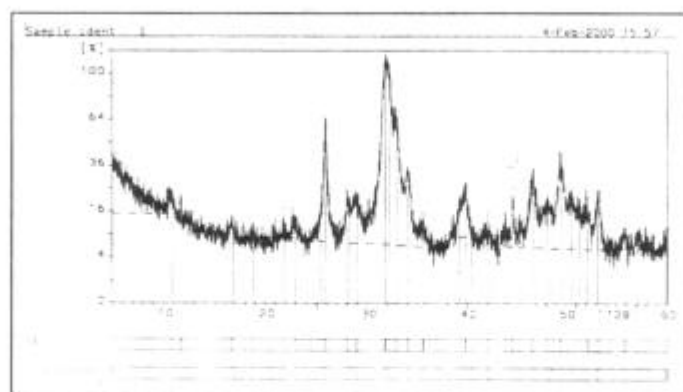


Fig. 3. Difractograma de rayos X de la muestra de HAP

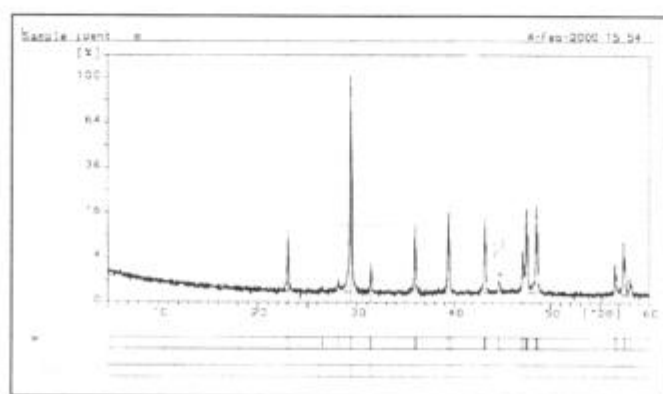


Fig. 4. Difractograma de rayos X de la muestra de CA

3.3 Espectroscopia infrarroja.

Se llevó a cabo la caracterización de grupos funcionales de CA e HAP a partir del análisis de los espectros IR obtenidos con un equipo Nicolet Magna IR 560 provisto de un detector MCT/A. Dichos espectros aportaron información respecto de la pureza de las muestras y posibles sitios de reacción para la interacción de los metales con los materiales aquí presentados.

Las muestras sólidas se molieron en un mortero de ágata junto con KBr que actúa como diluyente. La proporción es de aproximadamente diez partes de KBr por cada parte de muestra. Los espectros se corrieron, en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} contra blancos de KBr comparándose con patrones reportados en la literatura.

Los espectros de HAP y de CA se presentan en la **Fig. 5** y **Fig. 6**. La asignación de bandas mostrada en la **Tabla IV** y la **Tabla V** se efectuó a partir de datos recabados

en bibliografía. El espectro de calcita coincide con el de CaCO_3 puro. El de HAP, en cambio, presenta una serie de bandas que muestran la carbonatación e hidratación parcial de la muestra. Las bandas a 875,5, 1420 y 1455 cm^{-1} se asignan al estiramiento ν_2 fuera del plano y al modo ν_3 del CO_3^{2-} compuesto por 2 bandas. Este hecho no es novedoso ya que gran parte de las HAP sintéticas y la mayoría de las naturales están en parte carbonatadas. Por otra parte estas bandas son débiles o moderadas lo que induce a suponer que su concentración es baja, en concordancia con el bajo porcentaje de carbonatación descrito precedentemente. En HAP dopadas con CA se utilizó la banda a 710 cm^{-1} de esta última para confirmar la presencia del dopante[2]. Su ausencia en nuestros espectros indica la inexistencia de la fase CA y apoya la hipótesis de carbonatación de la muestra a partir de la adsorción de CO_2 .

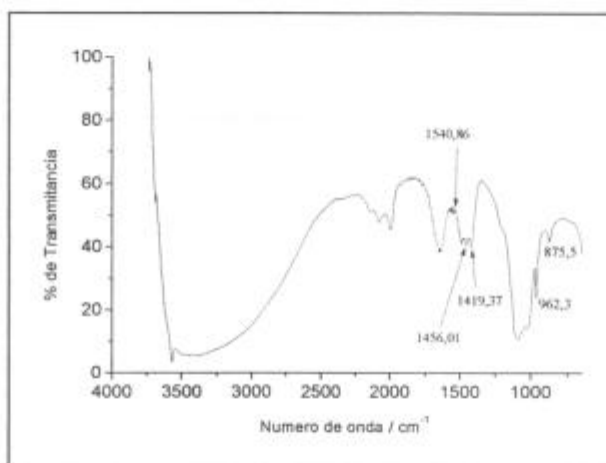


Fig. 5. Espectro IR de HAP

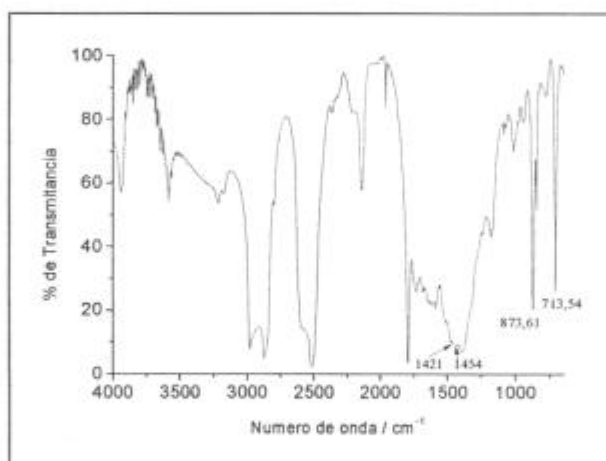


Fig. 6. Espectro IR de CA

Tabla IV. Asignación de bandas correspondiente a la Fig. 5

Especie	Modo vibracional	Valor obtenido	Valor de bibliografía	Referencia.
PO_4^{-3}	ν_1	962,6	962	[4],[9]
PO_4^{-3}	ν_3	1085,7	1098	[4]
PO_4^{-3}	ν_3	1022,1	1048	[4]
CO_3^{-2}	ν_3	1419,3	1420	[2]
CO_3^{-2}	ν_3	1456,0	1455	[2]
CO_3^{-2}	ν_2	875,5	875	[2]
OH^{-1}		3570,3	3572	[4]

Tabla V. Asignación de bandas correspondiente a la Fig. 6

Especie	Modo vibracional	Valor obtenido	Valor de bibliografía	Referencia.
CO_3^{-2}	ν_2	873,61	875	[2]
CO_3^{-2}	ν_3	~1421	1421	[2]
CO_3^{-2}	ν_3	~1454	1454	[2]
CO_3^{-2}	ν_3	713,54	710	[2]

3.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia dispersiva en energía de rayos X (EDAX).

La técnica de SEM se utilizó para caracterizar tamaño y morfología de las partículas y de los posibles agregados que estas pudieran formar. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips 515 (Philips Export B.V., Eindhoven, The Netherlands) provisto de una sonda EDAX PV9100 (EDAX International Inc., Prairie View, IL, USA). Las muestras fueron adheridas a porta-muestras de aluminio previamente lavados con agua y acetona. En los mismos se fijó una cinta adhesiva doble faz y sobre ella se adhirió el polvo a caracterizar. La muestra fue cubierta con una capa de grafito, el cual se utilizó en lugar del clásico metalizado con oro dado que éste tiene un pico de emisión cercano al fósforo, lo cual produce interferencia al utilizar la técnica EDAX. Se trabajó con

distintos aumentos a los efectos de caracterizar a los agregados y las partículas.

De los espectros EDAX se pudo obtener la relación Ca/P de las muestras de HAP. El promedio de varios análisis es de 1,74 con valores entre 1,68 y 1,90. Como el diámetro de las partículas es menor que la penetración del haz de electrones ($0,5\ \mu\text{m}$) el análisis correspondió al volumen total de la partícula, no a su superficie, coincidiendo con el análisis elemental (sección 3.1.) en el que se obtiene un valor de 1,75.

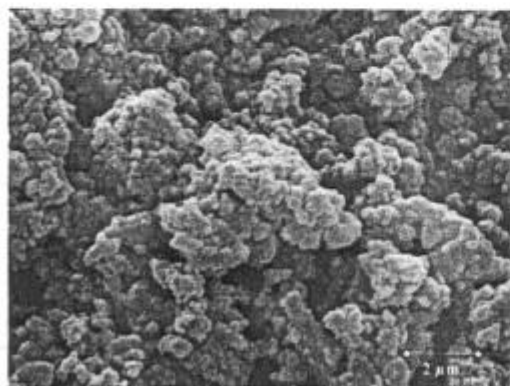


Fig. 7. SEM de HAP 10000X

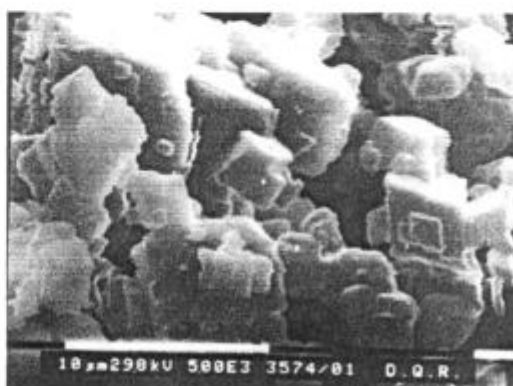


Fig. 8. SEM de CA 5000X

La **Fig. 7** muestra agregados de morfología irregular de HAP con un tamaño aproximado de $0,5\ \mu\text{m}$. Las partículas que los forman no pueden distinguirse. La **Fig. 8** muestra los cristales romboédricos de calcita (tamaños de $2 - 5\ \mu\text{m}$). Aparecen en la fotografía cristales maclados y de crecimiento en terrazas.

3.5 Área superficial y porosidad

Dado que el proceso de adsorción tiene lugar en la interfaz sólido-líquido, es de vital importancia cuantificar el valor del área superficial del sólido (o sorbente). Como se verá en el Capítulo II la cantidad adsorbida es directamente proporcional al área superficial expuesta a la solución. Si el material es poroso, se debe tener en cuenta la contribución de los poros al área superficial ya que los mismos pueden alterar la cinética de sorción [15].

La isoterma BET [16], que se presenta en la **ecuación 1**, permite describir adecuadamente la adsorción de N_2 a bajas temperaturas ($\approx 77,4\ \text{K}$). Trabajando en la

zona lineal de la misma (adsorción de una monocapa de adsorbato) es posible determinar el valor del área superficial del material en estudio, accesible a las moléculas de N₂.

$$\frac{P/P_0}{V_a \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

V_a es el volumen de gas adsorbido a la presión P, V_m el volumen adsorbido cuando la superficie entera está cubierta por una monocapa, C una constante y P_s es la presión de saturación del gas. Una vez obtenido el volumen de la monocapa que cubre completamente la superficie se obtiene el área superficial a partir de la **ecuación 2**.

$$S_m = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{V_M} \quad (2)$$

N_A es el número de Avogadro, a_m es el área de una molécula de N₂ adsorbida y V_M el volumen molar del gas.

Las **ecuaciones 3 a 10** [17] permiten evaluar la porosidad del material a partir de la histéresis que suele presentar el ciclo de adsorción-desorción cercano a la saturación.

La ecuación de Kelvin (3) permite calcular el radio libre (r) dentro de un poro de diámetro r_c a una presión relativa a la de condensación. En esta ecuación σ es la tensión superficial, θ el ángulo de contacto, M la masa molecular del adsorbato, ρ la densidad, T la temperatura absoluta, P/P_s la presión relativa del gas.

$$r = - \frac{2 \cdot \sigma \cdot M \cdot \cos\theta}{R \cdot T \cdot \rho \cdot \ln(P/P_s)} \quad (3)$$

El espesor de gas adsorbido (t) se calcula con la ecuación de Halsey (4) que es función de la presión relativa.

$$t = 3.54 \cdot \left[\frac{-5}{\ln(P/P_s)} \right]^{1/3} \quad (4)$$

El radio de poro (r_c) es la suma del radio libre más el espesor de líquido sobre la superficie del mismo.

$$r_c = r + t \quad (5)$$

El volumen de adsorbato que se evaporó en los poros (Δv_p) se calcula (**ecuación 6**) restándole al total (Δv), que es un dato experimental, el volumen que se evaporó en la superficie de los poros que no están llenos (Δv_s). Esta última variable se calcula con la **ecuación 7**. El área de los poros en ese intervalo se calcula con la **ecuación 8**.

$$\Delta v_p = \Delta v - \Delta v_s \quad (6)$$

$$\Delta v_s = \Delta t \cdot \sum \Delta S_p \quad (7)$$

$$\Delta S_p = \frac{2 \cdot \Delta V_p}{r_c} \quad (8)$$

El volumen de los poros se calcula a partir del volumen desorbido considerando que los poros tienen forma cilíndrica (**ecuación 9**).

$$\Delta V_p = \Delta v_p \cdot \left(\frac{r_c}{r_c - t} \right)^2 \quad (9)$$

Existen dos tipos de porosidad en un lecho: la fracción de espacios vacíos externos entre agregados de partículas (ϵ) y la porosidad interna o fracción de espacios vacíos entre las partículas, (ϵ_p). La suma de estas porosidades es la porosidad total (ϵ_T) definida por la **ecuación 10** [15]. La **Fig. 9** es un esquema de los aglomerados donde el número 1 indica los poros inter-particulares y el número 2 los poros inter-agregados.

$$\epsilon_T = \epsilon + (1 - \epsilon) \times \epsilon_p \quad (10)$$

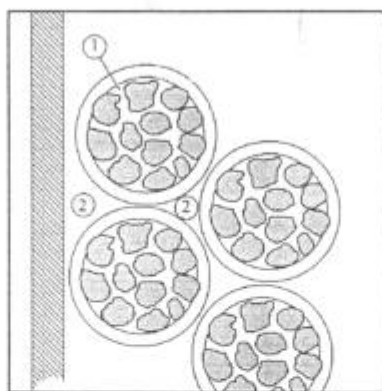


Fig. 9. Esquema de los aglomerados. 1. Poros inter-particulares, 2. poros inter-agregados

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 nos permitió medir el volumen de nitrógeno adsorbido en los poros de la hidroxiapatita. El tamaño promedio de estos poros fue de 5 nm. Podemos inferir que la técnica utilizada midió la porosidad correspondiente a los poros interparticulares ya que el diámetro de los poros inter-agregados (estimado de 110 nm) se encuentra fuera del intervalo de diámetros que pueden medirse por la misma. (20 a 500 Å). El diámetro estimado de 110 nm corresponde al de la mayor esfera que puede contener un hueco de un empaquetamiento compacto de agregados esféricos de hidroxiapatita de 500 nm, y que equivale a 0,22 veces el diámetro de dichos agregados. [15].

Se determinó el área superficial y porosidad de CA e HAP con un analizador por adsorción física Micromeritis "AccuSorb 2100E" usando N_2 (99.999 %) como adsorbato. Se colocaron las muestras en balones de vidrio lavados con agua destilada y acetona. Se midió el volumen muerto del sistema con He (99.999 %). Este gas inerte no se adsorbe sobre la muestra a la temperatura de N_2 líquido. Las muestras fueron desgasadas 24 hs a 120 °C. Luego se inyectaron cantidades conocidas de N_2 gaseoso midiendo en cada caso la presión de equilibrio a intervalos de 20 minutos para construir la isoterma de adsorción. Una vez alcanzada la presión de saturación del adsorbato, comenzó la determinación de la curva de desorción. Se quitaron cantidades conocidas de nitrógeno del sistema, volviéndose a tomar en cada caso las presiones de equilibrio. Para presiones de nitrógeno cercanas al valor de saturación se tomó la precaución de dejar equilibrar la muestra durante 1 hora.

La Fig. 10 y la Fig. 11 muestran las isotermas BET de N_2 sobre la HAP y CA

usadas en los experimentos de sorción de metales en batch y en columna. Se puede observar la zona lineal de la isoterma BET (HAP y CA) y la histéresis en la curva de desorción (HAP). La curva de adsorción-desorción de la calcita no presenta histéresis, lo que significa que no presenta poros dentro del rango 20 a 500 Å. A partir de la pendiente y ordenada al origen, utilizando la **ecuación 2** se obtuvieron los valores de área superficial presentados en la **Tabla VI**.

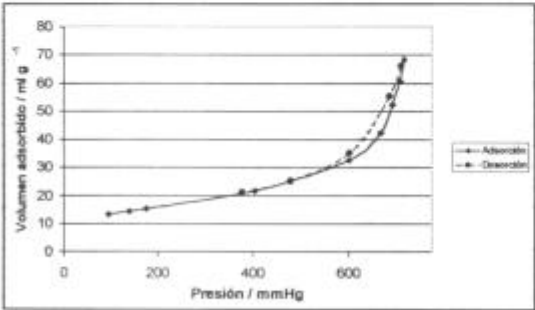


Fig. 10. Isotherma de adsorción y desorción de N₂ en HAP utilizada en experimentos batch

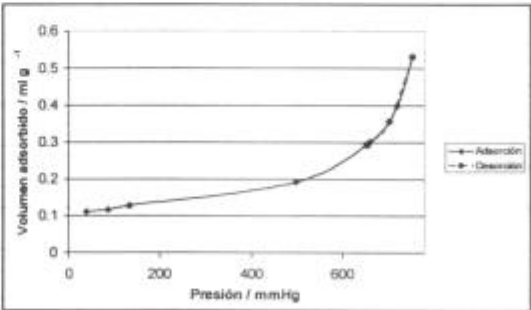


Fig. 11. Isotherma de adsorción y desorción de N₂ en CA utilizada en experimentos batch

Tabla VI. Area superficial de los sorbentes utilizados en este trabajo

Muestra	Área Superficial BET / m ² g ⁻¹	V _T poro / Å ³
HAP Batch	51,8	63,8
HAP Columna	46,78	54,5
CA Batch y Columna	0,46	No detectable

La **Tabla VII** muestra los valores encontrados de densidad cristalina (ρ_c - [1]), de densidad masiva medida ρ_b (estimada a partir del volumen de una masa conocida de HAP o CA) y ρ_p , ϵ , ϵ_p y ϵ_T calculados.

Tabla VII. Densidades y porosidades de CA e HAP

	HAP Batch	CA	HAP Columna
ε	0,82	0,71	0,65
ε_p	0,31	0	0,26
ε_T	0,88	0,71	0,74
$\rho_c / \text{g cm}^{-3}$	3,1	2,72	3,1
$\rho_p / \text{g cm}^{-3}$	2,14	2,72	2,28
$\rho_b / \text{g cm}^{-3}$	0,38	0,79	0,59

ε_T se obtiene de la **ecuación 11**

$$\varepsilon_T = 1 - \frac{Q_b}{Q_c} \quad (11)$$

ε se obtiene a partir de la **ecuación 10** reordenada,

$$\varepsilon = \varepsilon_T - V_T \times Q_b \quad (12)$$

donde

$$(1 - \varepsilon) \times \varepsilon_p = V_T \times \rho_b \quad (13)$$

ε_p se calcula a partir de la **ecuación 13**, conocido el valor de ε . Por último ρ_p se obtiene a partir de la **ecuación 14**

$$\rho_p = (1 - \varepsilon_p) \times \rho_c \quad (14)$$

El área superficial de la HAP utilizada en los experimentos de columna disminuye aproximadamente un 10% respecto del valor batch. El V_T de poro disminuye aproximadamente en un 15%. La disminución de área y volumen de poro en la HAP utilizada en los experimentos en columna es producto de la agregación de partículas, con formación de agregados (terrones) de mayor tamaño (ver capítulo III sección 4.5.) para más detalles). Los procesos de disolución de partículas pequeñas y reprecipitación sobre las de mayor tamaño dan cuenta de los valores encontrados.

La **Fig. 12** y la **Fig. 13** muestran el volumen de poro en función del radio y la el área de poro en función del radio para la HAP utilizada en los experimentos batch y en

las columnas, después del tratamiento para aumentar el tamaño de partícula. De la Fig. 12 se puede inferir que los poros que tenían 50 Å de promedio disminuyeron de tamaño al formarse los agregados. Esto se puede confirmar con la Figura 13 donde el área de estos poros disminuye y aumenta el área de los poros más pequeños.

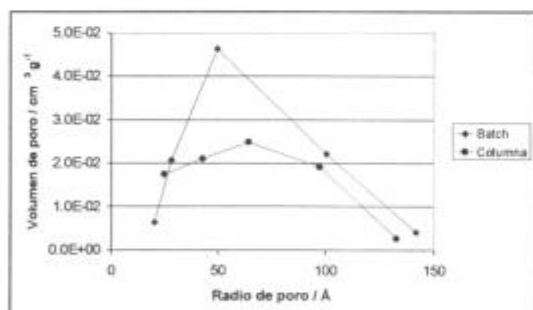


Fig. 12. Volumen de poro vs. radio.
HAP utilizada como relleno de columna

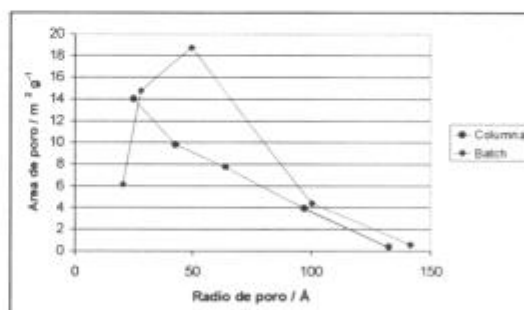


Fig. 13. Area de poro vs. radio.
HAP utilizada como relleno de columna

3.6 Descripción termodinámica del sistema

Un sólido suspendido en agua alcanzará su equilibrio termodinámico. Sin embargo, para que esto ocurra se necesita un tiempo determinado que dependerá de la naturaleza del material en cuestión. Factores cinéticos, tales como los mecanismos de disolución incongruente, llevan a que la composición de la superficie del sólido varíe en el tiempo hasta que se alcance el equilibrio o se llegue a un estado estacionario equivalente. Dado que los estudios de adsorción requieren de una composición constante y conocida de la superficie del sorbente, es necesario controlar que se haya alcanzado alguna de las situaciones antedichas. Para ello se midieron los valores de calcio y fósforo total en solución de suspensiones acuosas de HAP y CA a distintos pH en sistemas cerrados a la atmósfera. Dichos valores se compararon con los calculados utilizando las constantes termodinámicas presentadas en la literatura, que describen los procesos de disolución-precipitación e hidrólisis.

Los valores teóricos de calcio y fósforo total en solución se obtuvieron utilizando el programa de cálculo de especies químicas MINEQL+ (version 4.0, Enviromental Research Software, Hallowell, ME, USA). El cálculo se llevó a cabo suponiendo que la HAP se disuelve congruentemente a 20 ° C y fuerza iónica 0,01 mol dm⁻³ de KCl. Los

equilibrios descritos por las constantes de acidez y formación de HAP utilizados se presentan a continuación:

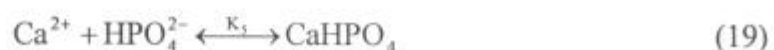


Tabla VIII. Constantes de equilibrio de la HAP

pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pK ₅	pK ₆	pK ₇	Ref.
-2,21	-7,21	-12,35	-1,50	-2,83	-6,54	59	[2]

Las constantes de equilibrio con las que se calcularon las concentraciones de las especies presentes en la CA, se detallan a continuación.

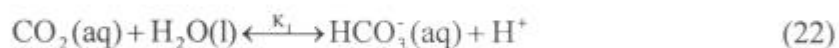




Tabla IX. Constantes de equilibrio de la CA

pK ₁	pK ₂	pK _w	pK _{pi1}	pK _{pi2}	Ref.
6,35±0,05	10,32±0,01	14,00±0,01	-3,22±0,14	-1,11±0,07	[18]



Tabla X. Constantes de hidrólisis del Ca²⁺

pK ₃	pK ₄	Referencia
12,60	12,63	[18]

La Fig. 14 muestra la concentración calculada de calcio y fósforo total en suspensiones de HAP en agua (línea punteada y línea continua respectivamente) en un sistema cerrado a la atmósfera. Se comparan estos valores con los experimentales (cuadrados y círculos llenos) medidos en blancos de adsorción tal cual se describe en el Capítulo II. Las muestras fueron equilibradas durante 20 días. Se puede observar que las concentraciones de fósforo son menores que las predichas por los cálculos termodinámicos a pH 6 y 7 pero no a pH 8,6 y que las de calcio superan los valores teóricos. La inversión de calcio y fósforo observada a pH 8,6 es un indicador de disolución incongruente de HAP y del enriquecimiento de su superficie en calcio. Leyva y colaboradores[2] encuentran el mismo comportamiento a valores de pH mayores que 7. En este caso las suspensiones de HAP en agua alcanzaron una situación de estado estacionario fuera del equilibrio termodinámico (a pH > 7).

La Fig. 15 compara las curvas teóricas de solubilidad de la calcita con los puntos experimentales de Ca en un sistema cerrado a la atmósfera. Se ve que la concentración de Ca es ligeramente mayor que la calculada.

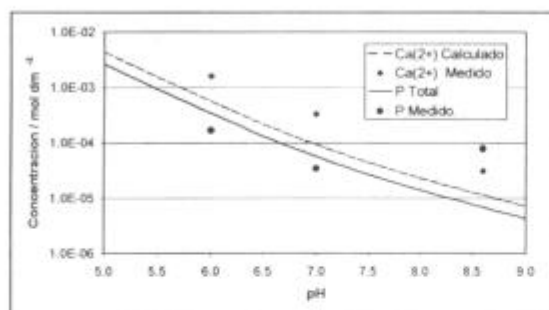


Fig. 14. Concentración de Ca y P total en suspensiones de HAP en agua.

Sistema cerrado a la atmósfera

$T = 298 \text{ K}$, $FI = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

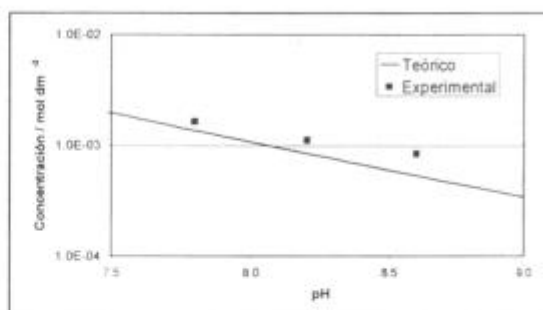


Fig. 15. Concentración de Ca en suspensiones de CA en agua.

Sistema cerrado a la atmósfera

$T = 298 \text{ K}$, $FI = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

3.7 Movilidades electroforéticas

3.7.1 Interfaz sólido/líquido

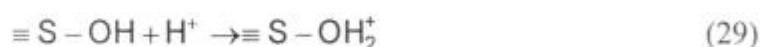
Si se sumerge un sólido en agua, la superficie en contacto con el líquido se carga eléctricamente y los iones de la solución se reubican de tal forma de mantener la electroneutralidad de la región interfacial. Dado que esa carga superficial tiene influencia sobre las propiedades macroscópicas del material (como por ejemplo su capacidad para actuar como sorbente ante partículas cargadas) desarrollaremos a continuación, los fundamentos del tema antes de presentar los resultados experimentales. Un tratamiento más exhaustivo puede encontrarse en la bibliografía específica de la temática ([19],[20],[21]).

Existen diversos mecanismos de carga de las superficies de sólidos suspendidos en medios acuosos:

- La **disolución diferencial** de iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} genera carga en las sales poco solubles como el BaSO_4 . Se produce un exceso de carga descrito por la **ecuación 28** [22], donde Γ_+ y Γ_- son el exceso superficial de cargas positivas y negativas respectivamente (mol m^{-2}), z_+ y z_- el número de cargas de los iones positivos y negativos, F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) y σ_0 la densidad de carga neta.

$$\sigma_0 = z_+ \cdot F \cdot \Gamma_+ + z_- \cdot F \cdot \Gamma_- \quad (28)$$

- La **adsorción de H^+ u OH^-** genera cargas positivas o negativas (acorde al pH) en la superficie de óxidos suspendidos. La reacción de complejación más común es la de los oxidrilos e hidrogeniones con el oxígeno de los óxidos. Esto hace que el potencial zeta varíe con el pH.[21]



- La **adsorción específica** de iones de la solución genera carga positiva o negativas (según la naturaleza del adsorbato) en la superficie de sales, óxidos y arcillas. Esto puede implicar la formación de uniones de coordinación entre los metales de la solución y grupos funcionales del sólido (**formación de complejos superficiales**). Por ejemplo para el Cu^{2+}



Los complejos pueden ser de esfera interna o externa. En los de esfera interna la superficie actúa como donante de ligandos σ . Los de esfera externa tienen como mínimo una capa de moléculas de agua entre la superficie y el adsorbato, y su formación es fuertemente dependiente de la fuerza iónica, siendo las fuerzas electrostáticas las que contribuyen en mayor medida a la energía libre de formación de los mismos [20]. Los de esfera interna, como contrapartida, tienen un alto componente covalente.

- La **sustitución de iones en la red cristalina** del sólido puede generar carga estructural permanente, por ejemplo en algunas arcillas.

3.7.2 Propiedades eléctricas de la superficie

Aquellos iones que son responsables del desarrollo de carga en la interfaz sólido-líquido reciben el nombre de iones determinantes del potencial (idp). La carga de la superficie afecta los procesos interfaciales. Su distribución puede describirse a partir de modelos sencillos de perfiles de potencial que se muestran esquemáticamente en la **Fig. 16**. La presentación de los mismos (con distinto nivel de profundidad en el tratamiento) puede encontrarse en [20],[22].

Cuando en una interfaz sólido-líquido una de las fases se desplaza respecto de la otra por un campo eléctrico, la presión de un fluido o la gravedad, la doble capa en la interfaz sufre una ruptura en un plano. A este plano se lo llama de cizalla y el potencial sobre el mismo es el potencial zeta (ζ). El cálculo de ζ puede llevarse a cabo a partir medidas electrocinéticas[9],[19].

Se define al **punto de carga cero** (PZC) como el logaritmo negativo de la actividad de los iones determinantes de potencial cuando la **carga superficial** (σ_0) es nula.

Se define al **punto isoelectrico** (IEP) como el logaritmo negativo de la actividad de los iones determinantes del potencial cuando el valor de cualquier propiedad electrocinética es cero (en particular, cuando $\zeta=0$).

El IEP y el PZC toman el mismo valor cuando los electrolitos de la solución se comportan como indiferentes. Sin embargo si hay iones adsorbidos específicamente sobre una superficie sin carga neta, el potencial $\zeta \neq 0$ en el PCZ.

En la **Fig. 16** d es la distancia entre el plano de Stern y la superficie, δ es la distancia entre la superficie y el plano de cizalla, β es la distancia entre la superficie y el centro de los iones adsorbidos específicamente, ψ_0 es el potencial en la superficie, ψ_β es el potencial en el plano de adsorción específica y ψ_d es el potencial en el plano de Stern (iones adsorbidos con su agua de hidratación).

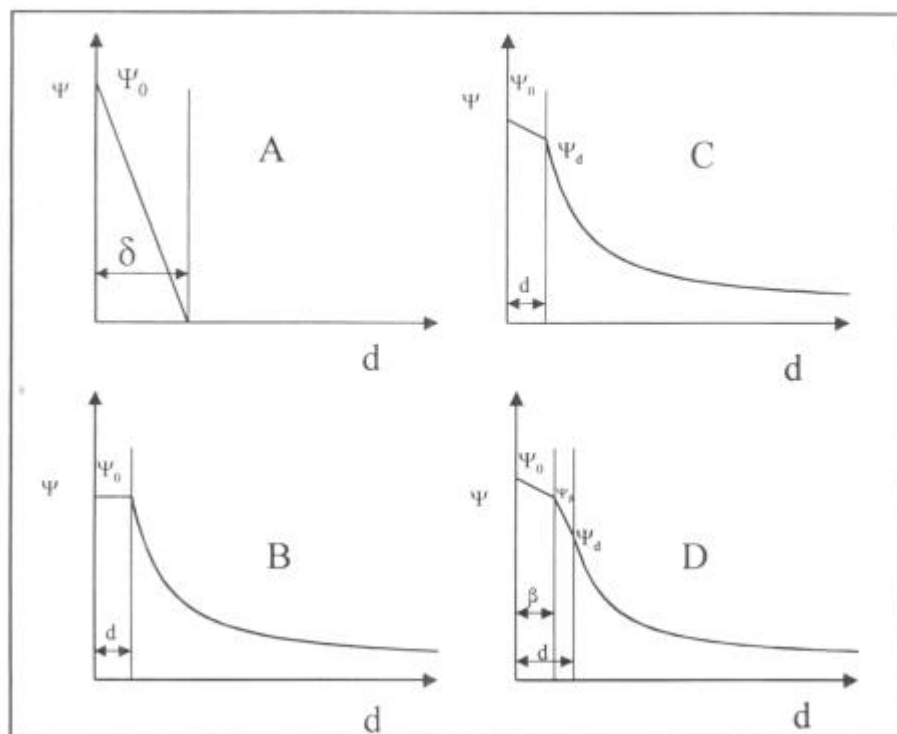


Fig. 16. Esquema de los perfiles de potencial que describen la doble capa eléctrica

A)Capacitancia Constante. B) Capa difusa.

C) Gouy-Chapman-Stern Descargado. D) Triple Capa.

3.7.3 Materiales y métodos

Se midió la movilidad electroforética para determinar el signo de la carga superficial en función del pH y el punto isoelectrico, que en este caso (ausencia de iones específicamente adsorbidos) es el mismo que el punto de carga cero. El signo de la carga nos permite saber si a un cierto pH o concentración de los idp, la contribución electrostática a la adsorción es favorable o no.

Se utilizó la misma HAP y CA que en los experimentos batch descriptos en el capítulo II. Se ajustó la fuerza iónica con KCl de calidad analítica. Para preparar las soluciones se utilizó agua desionizada (resistividad de 18,3 MΩ-cm) provista por un equipo E-Pure Mod. D4642-33, BarnsteadThermolyne, Iowa, EEUU

La movilidad se midió en un equipo Rank Brothers “Mark II” con una microcelda cilíndrica termostatzada a 25±0,5 C. Se prepararon suspensiones acuosas 0,01 mol dm⁻³ de KCl (2 g dm⁻³) de CA e HAP en un intervalo amplio de pH (7,0 a 10,5 y 5,0 a 11,0

respectivamente) teniendo en cuenta la solubilidad de los materiales. Las suspensiones fueron equilibradas durante aproximadamente 20 días controlándose que el pH fuera el adecuado, ajustándose el mismo con soluciones de NaOH o HCl. Durante este tiempo se mantuvieron las suspensiones en contacto con una atmósfera de N₂ para evitar la influencia del CO₂ atmosférico sobre los equilibrios. Los tubos con las suspensiones fueron sonicados diariamente a fin de acelerar el proceso de ajuste al pH deseado. Cuando la variación del pH se hizo inferior a 0,2 unidades cada tres días, se procedió a medir las velocidades de migración de las partículas (v_e) en un campo eléctrico conocido (E). Las movilidades electroforéticas (μ_e) se calcularon a partir de la **ecuación 32**.

$$\mu_e = \frac{v_e}{E} \quad (32)$$

3.7.4 Resultados y discusión

La **Fig. 17** muestra la curva de movilidades electroforéticas de HAP en función del pH a 20 °C y fuerza iónica constante (0,01 mol dm⁻³ de KCl). El punto de carga cero se encuentra a pH 8,6. A pH menores, la carga superficial es positiva lo que disminuye la adsorción de iones positivos como los que se utilizaron en este trabajo. A pH mayores, la carga es negativa favoreciendo la adsorción. Se puede observar que la movilidad tiende a un valor constante a pH menores que 6,5.

La **Fig. 18** muestra la curva de movilidades electroforéticas de calcita a distintos pH a 20 °C y fuerza iónica constante 0,01 mol dm⁻³ de KCl. El punto de carga cero se encuentra a pH 8,2. La carga superficial es positiva a pH menores que el pH_{pzc} y negativas, a pH mayores. También se observa que la movilidad tiende a un valor constante a medida que nos alejamos del pH_{pzc}.

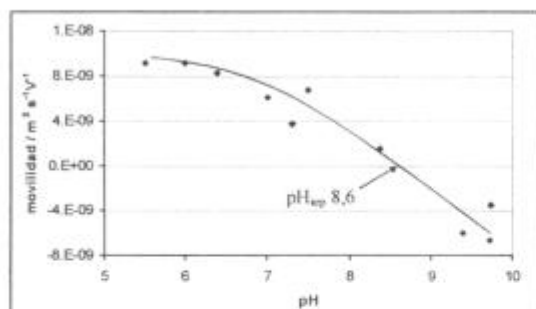


Fig. 17. Movilidades electroforéticas de suspensiones de HAP (2 g dm^{-3}) equilibradas en agua. $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{FI} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$

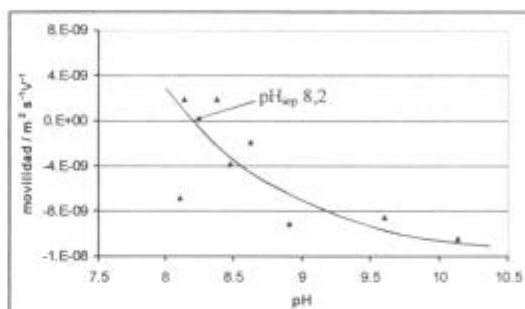


Fig. 18. Movilidades electroforéticas de suspensiones de CA (2 g dm^{-3}) equilibradas en agua. $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{FI} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$

4 CONCLUSIONES

- El análisis elemental permite calcular que la relación Ca/P en la HAP es 1,75 (enriquecida en Ca) y la relación C/Ca en la CA es 1,17 (empobrecida en Ca), ambas expresadas en mol/mol. La espectroscopía de rayos X indica que se trabajó con muestras de cristalinidad esperada. La espectroscopía IR muestra que la HAP está carbonatada. El CO_2 atmosférico reemplaza a fosfatos superficiales.
- Los ensayos de SEM muestran que CA tiene cristales grandes ($5 \text{ }\mu\text{m}$) de forma romboédrica. La HAP tiene cristales más pequeños ($0,1 \text{ }\mu\text{m}$) agregados en partículas parecidas a esferas de diámetro $0,5 \mu\text{m}$. El área superficial por unidad de masa de la HAP es aproximadamente 100 veces mayor que la de CA ($51,8$ y $0,46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La porosidad interna de la HAP es $0,31$, y la externa es de $0,82$ (ver ecuación 10). El diámetro de poro promedio es de $50 \text{ \AA}$. La CA presenta cristales compactos de $5 \text{ }\mu\text{m}$ y no se detectó porosidad interna. Su porosidad externa es de ($0,71$).
- La HAP suspendida en agua requiere de al menos 10 días de equilibración para alcanzar su estado estacionario, el cual se mantuvo durante 60 días antes de llevar a cabo los experimentos de adsorción. A pH mayores que 7 se invierte la relación Ca/P en solución producto de la disolución incongruente de la muestra. La CA alcanza un estado estacionario muy cercano al equilibrio en todo el intervalo de pH explorado.
- A $\text{pH} > 8,6$ y $8,2$ (pH_{pzc} para HAP y CA respectivamente) se favorece la adsorción de iones positivos por interacción electrostática.

5 REFERENCIAS

- [1] USNLM. "Hazardous Substances Data Bank", U.S. National Library of Medicine, Julio 1995.
- [2] LEYVA A., MARRERO J., SMICHOWSKY P., CICERONE D. "Sorption of Antimony onto Hydroxyapatite. Environmental Science and Technology, 35, 3669-3675, 2001.
- [3] DANA J., HURLBUT C., "Manual de mineralogía", E. Reverté, 17^o Edición, 1960.
- [4] APELLA C. "Estudio Estructural y espectroscópico de algunos modelos inorgánicos vinculados a los tejidos óseos." Tesis doctoral. Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas. 1983.
- [5] KALERVO R., SAHAMA T., "Geoquímica", Aguilar, 1954.
- [6] NIEVAS H., Comunicación personal.
- [7] HAWLEY, G. The Condensed Chemical Dictionary. 9th ed. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1977.
- [8] USDI. "Mineral Commodities Summaries 2001", U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey, 25 de enero de 2001, U.S. Government Printing Office, Washington, EEUU, 2001.
- [9] CICERONE D. "Propiedades Superficiales de Calcita y Dolomita en Suspensiones Acuólicas". Tesis doctoral. Universidad Nacional del Sur, 1995.
- [10] REEDER R., "Cristal Chemistry of the Rhombohedral Carbonates" En: "Carbonates: Mineralogy and Chemistry", Reviews in Mineralogy, 11, R.J. Reeder Ed., Mineralogical Society of America, 1983.
- [11] SISTEMA ÚNICO DE INFORMACIÓN MINERA (SUIM). (<http://www.suim.gov.ar>) 03-2001.
- [12] BETEJTI A, Curso de mineralogía, Ed Mir, 3^o Ed, 1977.
- [13] VOGEL A., "Química analítica cuantitativa", Volumen I, Ed. Kapeluz, 1960.
- [14] Powder Diffraction File. International Center of Diffraction Data. 1998.
- [15] PERRY R., GREEN D. "Perry's Chemical Engineers' Handbook" seventh edition, McGraw-Hill, 1999
- [16] BRUNAUER, EMMETT, TELLER, "The Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" J. Am. Chem. Soc, 60, 309-19, (1938).

- [17] "Instruction Manual", Accusorb 2100E, Physical Adsorption Analyser, 1978.
- [18] PLUMMER L., BUSENBERG E., "Solubilities of Calcite, Aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O". *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1011-1040.
- [19] HUNTER R., "Zeta Potencial in Colloid Science", Academic Press, New York, EEUU, 1981.
- [20] STUMM W., MORGAN J. "Aquatic Chemistry", 2 Ed, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [21] BLESÁ M., MORANDO P., REGAZZONI A., "Chemical Dissolution of Metal Oxides", CRC Press, Boca Ratón, EEUU, 1993.
- [22] PARKS G., "Adsorption in the Marine Environment." En "Chemical Oceanography", editado por Riley J.P. Skirrow G. 2^{da} edición, Academic Press. Vol. 1, cap. 4, pag. 241, 1975.

CAPÍTULO II

ADSORCIÓN DE Cd, Zn y Co SOBRE CALCITA e HIDROXIAPATITA: EXPERIMENTOS BATCH

1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se cualifica y cuantifica la interacción de los metales Cd, Zn y Co con HAP y CA. Para ello, en primer lugar, se describen los conceptos básicos de sorción en sistemas bifásicos (sólido-líquido), luego se presentan y analizan los resultados de los experimentos batch en un amplio intervalo de concentraciones iniciales de metal ($4 < pMe < 8$) y pH (6 a 8.6).

2 SORCIÓN

Los procesos de sorción involucran un conjunto de fenómenos fisicoquímicos que alteran la distribución de contaminantes entre las fases e interfaces constituyentes del sistema. El intercambio de masas asociadas a estos procesos condiciona la movilización de sustancias inorgánicas y orgánicas presentes en sistemas naturales. El proceso de sorción involucra un soluto que se sorbe (el sorbato) y una fase sorbente. El grado de interacción del sorbato con el sorbente y la capacidad del primero de migrar entre fases define dos tipos posibles de sorción: absorción y adsorción.

La absorción es un proceso en el cual el soluto transferido de la fase líquida a la sólida interpenetra el sorbente por lo menos algunos nanómetros. La adsorción, en cambio, es la acumulación de una sustancia en la interfaz solución-adsorbente. Estos fenómenos dependen fuertemente de la relación área/volumen de las partículas del sólido suspendido, como será discutido a posteriori.

Los procesos de adsorción involucran fuerzas intermoleculares que actúan en la superficie del sorbente. La fuerza impulsora de los mismos deriva de la disminución de la energía superficial. Cualquier soluto que reduzca la energía superficial aumentará su concentración en ella, siendo la concentración sorbida mayor que la del seno de la

solución. Acorde a la naturaleza de las fuerzas intermoleculares se pueden definir tres categorías de adsorción: física (interacción dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, dipolo instantáneo-dipolo inducido), químicas (enlace covalente y puente hidrógeno) y electrostáticas (ion-ion, ion-dipolo). La magnitud de la fuerza impulsora está definida por la variación de la energía libre de adsorción ΔG_{ads} (**ecuación 1**) que refleja la contribución de un factor entálpico (las fuerzas intermoleculares) y uno entrópico.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (1)$$

Dado que la adsorción implica una disminución de entropía, la espontaneidad de la adsorción dependerá del valor de las fuerzas intermoleculares. El término entálpico (**ecuación 2**) debe ser suficientemente negativo como para contrarrestar el término entrópico. El proceso de sorción puede ser descrito como el resultado de la fuerza neta de afinidad entre el sorbato y el sorbente (por ejemplo intercambio de cationes en arcillas) y la suma de las interacciones adversas del sorbato con la fase soluble (repulsión de un contaminante hidrofóbico y su acumulación en el sólido).

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_f + \Delta H_q + \Delta H_e + \Delta H_h \quad (2)$$

donde los subíndices ads, f, q, e y h denotan adsorción, física, química, electrostática e hidrofóbica. Las interacciones químicas y electrostáticas son las de mayor intensidad y alcance, es decir que sus entalpías de sorción son mas elevadas que las correspondientes a la de sorción física.

La **absorción** puede describirse por una constante de partición (K_p) definida por la relación entre la concentración del contaminante i entre las fases 1 y 2.

$$K_p = \frac{C_i(1)}{C_i(2)} \quad (3)$$

La **adsorción** involucra interfaces con la correspondiente aparición de un exceso superficial (Γ_i) en la concentración del ión i adsorbido definido por la **ecuación 4**.

$$\Gamma_i = \frac{a_i^s}{A} \quad (4)$$

A es el área superficial expuesta por el sorbente y a_i^s es la actividad de sorbato en la superficie.

2.1 Isotermas de adsorción. Modelos de equilibrio

A partir de los datos analíticos que describen el cambio de la concentración en la solución y del conocimiento de la cantidad total de sólido y solución equilibrados, es posible determinar la cantidad de soluto adsorbida por unidad de sólido. La representación de estos valores de equilibrio medidos a temperatura constante, en función de la concentración de soluto en la solución recibe el nombre de isoterma de adsorción. Se han desarrollado diversos modelos que describen las distintas isotermas de adsorción encontradas experimentalmente. Algunos de estos modelos se describen a continuación.

2.1.1. Modelos fenomenológicos: caracterizan la distribución de un contaminante entre las fases e interfaces de un sistema en equilibrio. Un mismo modelo puede describir procesos de adsorción que ocurran por distintos mecanismos sin poder distinguir uno de otro. Para poder determinar el mecanismo se requiere de información adicional.

2.1.1.1. Modelos lineales: describen la acumulación del soluto en la superficie del sorbente a partir de una expresión como la que se presenta en la **ecuación 5**.

$$q_i = K_D \cdot C \quad (5)$$

K_D es el coeficiente de partición, C es la concentración en la solución y q_i la concentración en la superficie. Esta ecuación expresa que la concentración de adsorbato resulta proporcional a la concentración del mismo en la solución.

2.1.1.2. Modelos no lineales: el más sencillo es el de **Langmuir**, desarrollado para aquellos sistemas en que el proceso de sorción lleva a depositar una monocapa de soluto sobre la superficie del sorbente. Este modelo, a diferencia del anterior, tiene en cuenta la disminución del área reactiva debido a los sitios ocupados por el sorbato. Este modelo

se basa en que: i) la energía de sorción de cada molécula/i3n del soluto es constante e independiente del cubrimiento superficial y ii) la sorción tiene lugar en sitios localizados y supone una interacci3n nula entre las moléculas/iones de soluto sorbidos. La expresi3n matemática del modelo de Langmuir se presenta en la **ecuaci3n 6** [1].

$$q_i = \frac{Q_i \cdot K_L \cdot C_i}{1 + K_L \cdot C_i} \quad (6)$$

donde Q_i es la máxima capacidad de adsorci3n de la superficie, q_i es la cantidad de soluto i adsorbida, K_L es la constante de equilibrio del proceso de adsorci3n (constante de Langmuir) y C_i , la concentraci3n de i en el seno del líquido. La isoterma de Langmuir describe adecuadamente los procesos de adsorci3n química donde el número posible de sitios de reacci3n es limitado y no se pueden formar multicapas.

La **isoterma de Freundlich** es el modelo de equilibrio de sorci3n no lineal más usado. Considera la formaci3n de una monocapa donde la adsorci3n de nuevos iones se ve dificultada por los que ya est3n en la superficie. Su expresi3n matemática se muestra en la **ecuaci3n 7** [1].

$$q_i = K_F \cdot C_i^m \quad (7)$$

K_F es la constante de Freundlich del proceso de adsorci3n (relacionada con la capacidad de sorci3n) y m , un exponente menor que 1 relacionado con la intensidad de sorci3n.

La isoterma **BET** (Brunauer, Emmett y Teller) [2] es la clásica isoterma de adsorci3n multicapa sobre una superficie homogénea. En este trabajo (a partir de la adsorci3n de nitr3geno gaseoso) se la utiliza para calcular el área de calcita e hidroxiapatita utilizadas en los distintos experimentos (ver secci3n 3.5 el Capítulo I). La **ecuaci3n 8** muestra su expresi3n matemática.

$$q_i = \frac{Q_i \cdot K_i \cdot p_i}{[1 + K_i \cdot p_i - (p_i/p_i^s)] \cdot [1 - (p_i/p_i^s)]} \quad (8)$$

donde Q_i es la máxima capacidad de adsorci3n de la monocapa, q_i es la cantidad

adsorbida, p_i la presión del adsorbato (por ejemplo nitrógeno), P_i^s la presión de vapor del adsorbato y K_i la constante de equilibrio del proceso de sorción.

2.1.2 Modelos mecanísticos. Son aquellos que, a partir de primeros principios, proveen descripciones energéticas de las reacciones involucradas en el proceso de sorción. Estos modelos contribuyen a predecir las respuestas posibles del sistema frente a cambios de las condiciones críticas del mismo. La naturaleza del sistema en estudio hace innecesario presentar aquí una descripción de las interacciones hidrofóbicas. El mecanismo de complejación superficial (adsorción específica) ha sido descrito en detalle en la sección 5.1 del Capítulo I. Se presenta a continuación el mecanismo de intercambio iónico.

2.1.2.1. El mecanismo de intercambio iónico describe el proceso de adsorción como el resultado de la acción de fuerzas electrostáticas en sitios fijos de la superficie del sorbente (Stumm 1981[1], James y Park 1982[3]). La descripción más común del equilibrio de intercambio iónico es hacer una analogía con una reacción química del tipo:



donde $\equiv$ indica superficie y A^{2+} y B^{2+} son los iones que se intercambian. La constante de equilibrio de este proceso (coeficiente de selectividad) se define en la **ecuación 10**.

$$K_i = \frac{\{B^{2+}\}}{\{A^{2+}\}} \cdot \left[\frac{\{\equiv A^{2+}\}}{\{\equiv B^{2+}\}} \right]^n \quad (10)$$

La constante K_i depende del ión, la carga y el tipo de mineral. El exponente n define cuánto se aparta de la idealidad el proceso ($n = 1$ intercambio ideal).

3 ANTECEDENTES

Zachara y colab. (1991) [4] estudiaron la adsorción de distintos iones sobre carbonato de calcio (calcita). Encuentran que la afinidad de los mismos depende de la similitud de su radio iónico con el calcio. Describen el proceso de adsorción a partir de un

mecanismo de intercambio iónico muy cercano a la idealidad entre los metales y los sitios superficiales calcio.

Xiaobing Chen y colab [5] trabajaron con apatitas de composición $\text{Ca}_{9,53}\text{Na}_{0,34}\text{Mg}_{0,13}(\text{PO}_4)_{4,77}(\text{CO}_3)_{1,23}\text{F}_{2,49}$ en experimentos de sorción de metales en un amplio rango de pH. Encuentran que el mecanismo de disolución-reprecipitación puede explicar la retención de metales sobre apatitas. Cd precipita como octavita (CdCO_3) o hidróxido de cadmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) y Zn precipita como zincita (ZnO) y Hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$).

Suzuki y colaboradores (1981 [6], 1982 [7]) estudiaron la interacción de Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} con HAP en un arreglo experimental particular. La HAP fue suspendida en agua y luego empaquetada en columnas. Los experimentos de sorción se llevaron a cabo a flujo cero (en batch) y fuera del equilibrio (se midieron concentraciones de Ca a la hora de agregar HAP a la solución). Trabajaron a temperatura constante en el intervalo de 20 a 40 °C y concentraciones de metal entre 50 y 1000 ppm. Concluyen que el proceso de sorción está dominado por reacciones de intercambio iónico entre los metales y el Ca^{2+} de las apatitas. Encuentran que la eficiencia de intercambio sigue el orden $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Sin embargo, al trabajar en condiciones fuera del equilibrio, estos resultados son por lo menos discutibles.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon como sorbentes la HAP y la CA cuya caracterización se describió en el Capítulo I. Se utilizaron drogas de calidad analítica y agua desmineralizada de 18,3 MΩ-cm de resistividad provista por un equipo E-Pure Mod. D4642-33 (Barnstead/Thermolyne, Iowa, EEUU).

En los experimentos de adsorción se utilizaron viales plásticos de 20 cm³ de volumen. Los mismos se acondicionaron convenientemente: se lavaron repetidas veces con agua desmineralizada; siendo expuestos por varios minutos, a HNO_3 1:1 a fin de “envejecer” la superficie interior y evitar así la posterior puesta en solución de potenciales contaminantes que hubiesen sido adsorbidos durante el proceso de fabricación. Luego de rigurosos lavados con agua desmineralizada se secaron a 40 °C. Se prepararon blancos de adsorción y desorción de metales utilizando los viales

tratados, no observándose cambio alguno en la concentración inicial y final de la solución.

Los experimentos de adsorción permitieron obtener las concentraciones de equilibrio de los metales Cd, Zn y Co en la solución y el sólido suspendido. Para lograrlo se llevaron a cabo medidas de concentración en función del tiempo. Se trabajó con concentraciones de metales que variaron en el intervalo $4 < \text{pMe} < 8$. Los tiempos elegidos para la determinación de las concentraciones en solución fueron 0,5, 1, 2, 6, 24, 72 y 168 horas. Por otra parte y dado que la adsorción suele ser función del pH se trabajó en el intervalo $6 < \text{pH} < 8,6$. Ya que cada vial permite obtener un punto de concentración de equilibrio, el total de experimentos (a distintas concentraciones de sorbente, pH y tiempo) conforman una superficie de respuesta del sistema de más de 550 puntos.

A partir de suspensiones madre de HAP y CA envejecidas durante al menos 20 días, se prepararon nuevas suspensiones conteniendo 25 g dm^{-3} de sorbente. Se dejaron equilibrar ajustándose el pH por agregados sucesivos de NaOH o HCl según el valor que se quisiera alcanzar. Luego, se distribuyeron alícuotas de 10 ml de estas suspensiones sobre viales limpios, secos y debidamente rotulados. Se colocaron en un agitador mecánico con temperatura controlada a 25°C durante 24 horas. Se procedió a la siembra de los metales utilizando una pipeta automática a partir del agregado de distintas cantidades de solución madre de los mismos. Todas las suspensiones permanecieron cerradas a la atmósfera durante los tiempos de equilibración. Las **Figs. 1 y 2** y la **Tabla I** ejemplifican la preparación de 12 viales a un tiempo y pH determinado para cada uno de los materiales estudiados.



Fig. 1. Diagrama de flujo del procedimiento utilizado

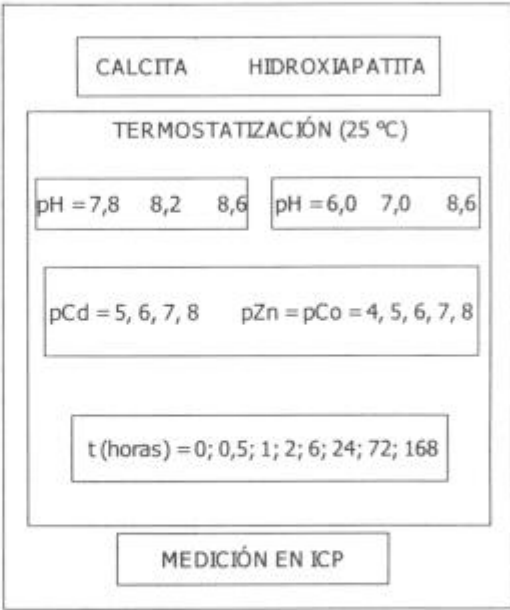


Fig. 2. Esquema de las condiciones en las que se realizaron los experimentos batch.
Sistema cerrado a la atmósfera

En la **Tabla I** se muestra el volumen agregado de solución madre de cada metal para obtener la concentración final deseada.

Tabla I

Conc. Iniciales De sc. madre	Cantidades Agregadas de solución madre a 10 ml de suspensión para obtener:				
	pMe=4	pMe=5	pMe=6	pMe=7	pMe=8
CdCl ₂ =5.10 ⁻⁴		200 µl	20 µl		
CdCl ₂ =5.10 ⁻⁶				200 µl	20 µl
ZnCl ₂ =5.10 ⁻³	200 µl	20 µl			
ZnCl ₂ =5.10 ⁻⁵			200 µl	20 µl	
CoCl ₂ =5.10 ⁻³	200 µl	20 µl			
CoCl ₂ =5.10 ⁻⁵			200 µl	20 µl	

A tiempos predeterminados se extrajeron una serie de viales, filtrándose su contenido a través de una membrana de acetato de celulosa de 45 µm de tamaño de poro. El filtrado se reservó para determinar la concentración del metal. En todos los casos se realizaron blancos de la suspensión y del metal.

Las mediciones de concentración de metal en solución se llevaron a cabo con un equipo de plasma inducido ICP-AES Perkin Elmer 3100. El mismo cuenta con un muestreador automático y permite comparar los espectros obtenidos contra patrones

previamente medidos. Se determinaron las concentraciones de Cd, Zn, Co, Ca y P. Estos dos últimos elementos proveen información sobre el estado de equilibración alcanzado por el sistema.

El límite de detección del equipo ICP-AES para los metales Cd, Zn y Co (recomendado por el fabricante) es 0,5 ppb. Para mejorar la sensibilidad se utilizó una cámara de tipo ciclónico y un nebulizador concéntrico tipo Meinhard. Se llevó a cabo una estabilización previa de la línea de base con mediciones sucesivas de blancos con la asistencia técnica del Lic. Ricardo Garavaglia. De esta manera se consiguió estabilizar el circuito electrónico de detectores de estado sólido (CCD) aumentando la exactitud y precisión de las medidas. En las suspensiones se observó una fuerte interferencia del ion Ca^{2+} en las mediciones de $\text{Zn} < 10^{-8} \text{ M}$, hecho que obligó a descartar muchas de las muestras de HAP por su error.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Adsorción de metales sobre CA e HAP

Las **Figs. 3 y 4** muestran algunos de los resultados de la variación de la concentración del metal en función del tiempo para suspensiones de CA e HAP respectivamente. La concentración del metal en solución disminuye hasta alcanzar su valor de equilibrio. En todos los casos, este tiempo fue menor que 24 horas. Los valores de concentración de Cd^{2+} en equilibrio con HAP estuvieron por debajo de los límites de detección del equipo utilizado (10^{-9} M) por lo cual se consideró que en las condiciones experimentales de este trabajo se hallaba totalmente adsorbido.

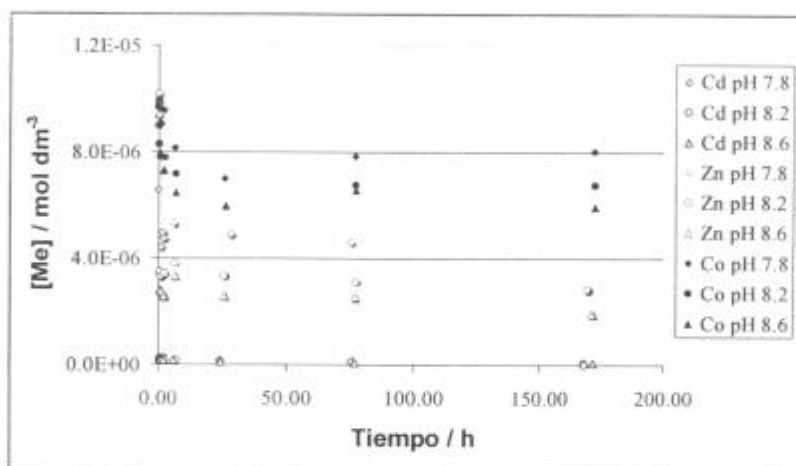


Fig. 3. Sorción de Cd, Zn y Co sobre CA. $p\text{Me} = 5$, 25 g dm^{-3} , $T = 298 \text{ K}$, $\text{FI} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Sistema cerrado a la atmósfera

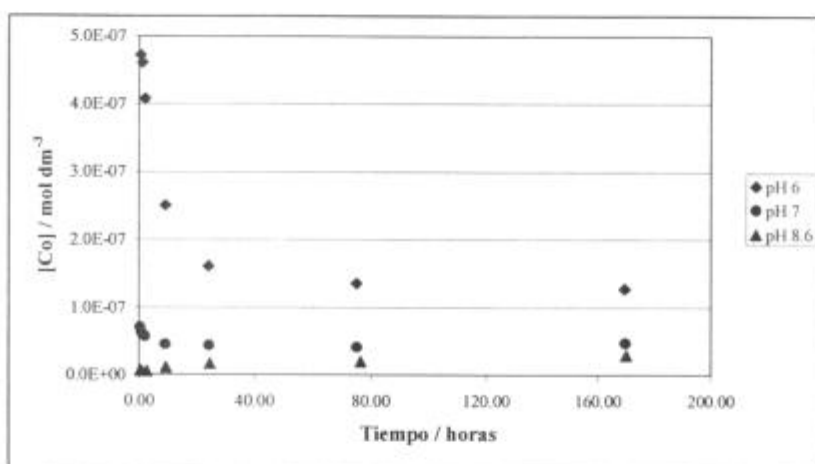


Fig. 4. Sorción de Co sobre a HAP. $p\text{Me} = 5$, 25 g dm^{-3} , $T = 298 \text{ K}$, $\text{FI} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

La **Tabla II** y la **Tabla III** muestran los valores de concentración de metales en equilibrio obtenidos en todos los experimentos con CA e HAP respectivamente. En todos los casos los valores finales de concentración en solución son inferiores a los valores guía de calidad de agua para consumo humano, excepción hecha del Cd en suspensiones de CA para valores de $p\text{Me}_0 < 6$. Todas las fracciones de metal adsorbido superaron el 80 % para ambos sorbentes en todo el ámbito de pH y $p\text{Me}$. Todos los valores de concentración de metales en solución equilibrada de CA resultaron mayores que los correspondientes a HAP. Esto muestra que los metales son mas retenidos en HAP que en CA.

Tabla II. Concentraciones de equilibrio de Cd, Zn y Co en CA a distintos pH y concentraciones iniciales de metal

pH	pM	[Cd] / M	[Zn] / M	[Co] / M
7,8	4	--	7,36E-05	9,09E-05
7,8	5	1,52E-07	4,72E-06	7,62E-06
7,8	6	1,81E-08	2,67E-07	7,73E-07
7,8	7	1,66E-09	6,53E-08	1,22E-07
7,8	8	5,87E-10	--	--
8,2	4	--	1,75E-05	8,63E-05
8,2	5	1,52E-07	3,08E-06	6,74E-06
8,2	6	1,24E-09	1,20E-07	5,99E-07
8,2	7	8,70E-10	4,45E-08	8,71E-08
8,2	8	2,89E-10	--	--
8,6	4	--	3,85E-05	8,14E-05
8,6	5	9,73E-08	2,35E-06	6,14E-06
8,6	6	8,77E-09	1,16E-07	5,24E-07
8,6	7	9,75E-09	2,51E-08	1,16E-07
8,6	8	1,66E-08	--	--

Tabla III. Concentraciones de estado estacionario de Cd, Zn y Co en HAP a distintos pH y concentraciones iniciales de metal. Nd = < 0,5 ppb. -- valores descartados

pH	pM	[Cd] / M	[Zn] / M	[Co] / M
6	4	--	2.43E-07	1.41E-06
6	5	nd	2.14E-07	1.35E-07
6	6	nd	--	2.59E-08
6	7	nd	--	--
6	8	nd	--	--
7	4	--	2.05E-07	--
7	5	nd	1.64E-07	8.88E-08
7	6	nd	--	2.02E-08
7	7	nd	--	--
7	8	--	--	--
8,6	4	--	1.75E-07	--
8,6	5	nd	6.68E-08	1.02E-08
8,6	6	nd	--	5.57E-09
8,6	7	nd	--	1.98E-09
8,6	8	nd	--	--

La **Tabla IV** y la **Tabla V** muestran los valores de equilibrio de Ca^{2+} en solución en suspensiones de CA y Ca y P en HAP a distintos pH y concentraciones iniciales de metal. Comparando estos valores con los calculados y presentados en el Capítulo I, Sección 4 se observa que las suspensiones se encontraban en estado

estacionario, verificándose, para HAP, la inversión de la relación Ca/P en solución a pH 8,6, claro indicador de disolución incongruente.

Tabla IV. Concentración de Ca en el sobrenadante de las muestras de CA

pH	pM inicial	Ca / M		
		Cd	Zn	Co
7,8	4	--	1,80E-03	1,64E-03
7,8	5	1,57E-03	1,63E-03	1,65E-03
7,8	6	1,61E-03	1,62E-03	1,51E-03
7,8	7	7,58E-04	1,63E-03	1,58E-03
7,8	8	7,52E-04	--	--
8,2	4	--	1,23E-03	1,01E-03
8,2	5	1,57E-03	1,05E-03	1,03E-03
8,2	6	7,47E-04	9,34E-04	9,09E-04
8,2	7	5,21E-04	1,02E-03	8,93E-04
8,2	8	5,43E-04	--	--
8,6	4	--	9,44E-04	6,63E-04
8,6	5	7,06E-04	6,88E-04	6,48E-04
8,6	6	6,19E-04	6,94E-04	9,90E-04
8,6	7	9,31E-04	6,46E-04	6,61E-04
8,6	8	3,96E-04	--	--

La **Tabla V** muestra los valores de Ca^{2+} y P total de las soluciones de Cd, Zn y Co en contacto con HAP en el equilibrio

pH	pM inicial	Cd		Zn		Co	
		[Ca] / M	[P] / M	[Ca] / M	[P] / M	[Ca] / M	[P] / M
6	4	--	--	1,70E-03	1,80E-04	1,70E-03	1,75E-04
6	5	1,55E-03	1,83E-04	1,60E-03	1,60E-04	1,69E-03	1,72E-04
6	6	1,59E-03	1,88E-04	--	--	1,72E-03	1,96E-04
6	7	1,57E-03	1,88E-04	--	--	--	--
6	8	1,67E-03	1,89E-04	--	--	--	--
7	4	--	--	4,00E-04	2,90E-05	--	--
7	5	2,79E-04	3,31E-05	2,80E-04	2,80E-05	2,86E-04	3,20E-05
7	6	2,72E-04	3,32E-05	--	--	3,14E-04	4,10E-05
7	7	2,71E-04	3,41E-05	--	--	--	--
7	8	2,68E-04	3,39E-05	--	--	--	--
8,6	4	--	--	6,00E-05	4,20E-05	--	--
8,6	5	1,87E-05	8,61E-05	2,00E-05	9,00E-05	1,57E-05	9,77E-05
8,6	6	1,53E-05	9,71E-05	--	--	2,03E-05	1,09E-04
8,6	7	1,04E-05	1,08E-04	--	--	1,57E-05	1,13E-04
8,6	8	1,33E-05	1,06E-04	--	--	--	--

La secuencia de afinidad encontrada para estos metales es: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Co}$ para CA y $\text{Cd} > \text{Co} \cong \text{Zn}$ para HAP.

La afinidad en CA sigue la similitud del tamaño del metal con respecto al Ca preanunciando un tipo de interacción dado por intercambio con el mismo.

No se observa una influencia importante del pH en la interacción de los metales con los sorbentes, lo que pone de manifiesto la escasa influencia de la contribución electrostática al fenómeno de adsorción (Ver sección 5.2. del capítulo II).

Los valores de concentración de equilibrio de Co y Zn para HAP son muy similares y no se observa un predominio monótono de uno de ellos. Al discutir los posibles mecanismos de interacción se volverá sobre el tema

5.2 Modelado de la adsorción

En esta sección se aplicarán modelos de distribución de un soluto en una interfaz en equilibrio para describir nuestros resultados. Se busca elegir aquel modelo que refleje más acabadamente las características de todo el sistema, sin perder de vista la necesidad de presentar aquellos que por su simplicidad matemática puedan ser utilizados en casos particulares.

El primer modelo aplicado fue el modelo lineal (ver sección 2.1.1.1) el cual no pudo describir los resultados de CA (**Fig. 5**) e HAP (**Fig. 6**).

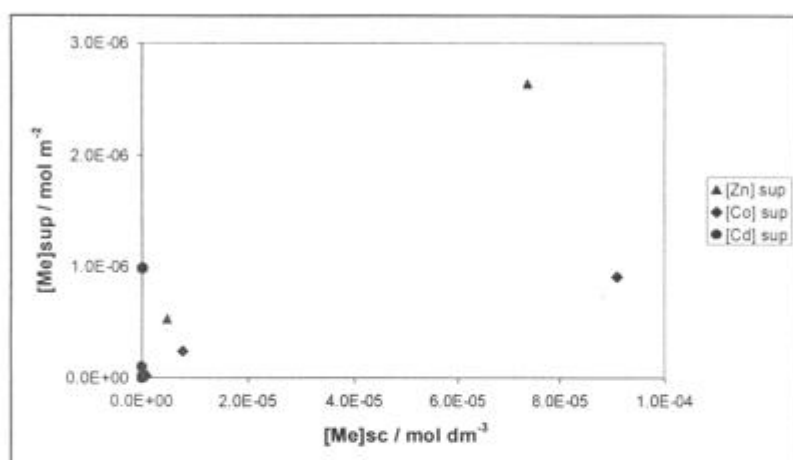


Fig. 5. Modelo lineal en CA

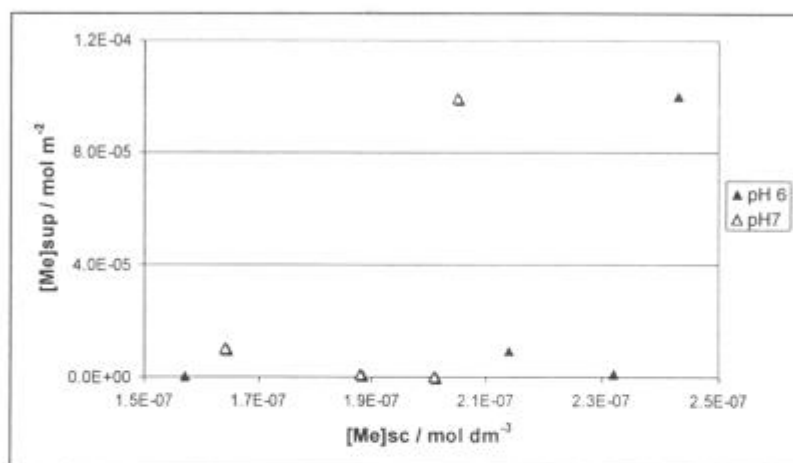


Fig. 6. Modelo lineal de Zn en HAP

El modelo de Freundlich (ver [sección 2.1.1.2.](#)) describe adecuadamente los resultados de adsorción de los metales sobre CA (**Fig. 7**). Todos los puntos medidos presentan comportamiento lineal en escala doble logarítmica, lo que indica que el sistema con que se trabajó estaba lejos de la saturación superficial.

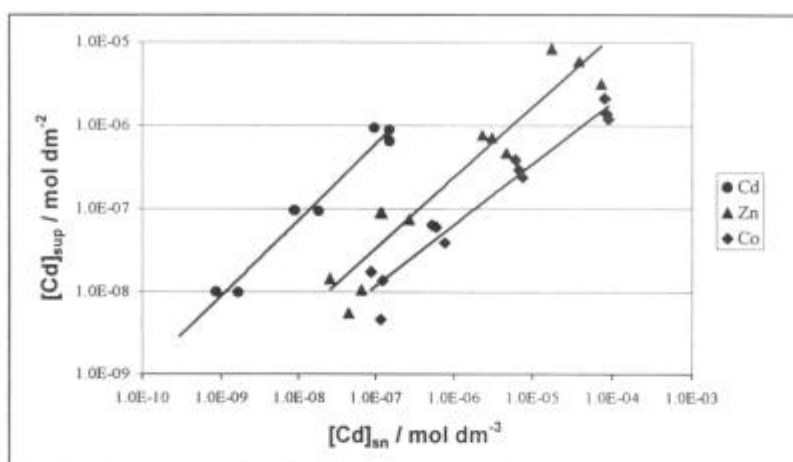


Fig. 7. Isotermas de adsorción de Cd, Zn y Co sobre CA representando el modelo de Freundlich

La **Tabla VI** presenta los valores de n y K para cada metal. Como se explicó en la sección 2.1 si el valor de n tiende a la unidad es posible una descripción alternativa a partir del modelo Langmuir en condiciones de bajo cubrimiento. Esto solo podría aplicarse, con algunas reservas, al Cd pero decididamente no puede ser el caso del Zn y del Co.

Tabla VI. Constantes del modelo de Freundlich para CA.

Me	Cd	Zn	Co
n	0,91	0,84	0,73
K	1,55	0,0279	$1,59 \cdot 10^{-3}$

El modelo de Freundlich permite describir los resultados de Co sorbido sobre HAP con $n = 0,86$ (Fig. 8). Para el Zn observa un comportamiento errático no lineal de los valores medidos.

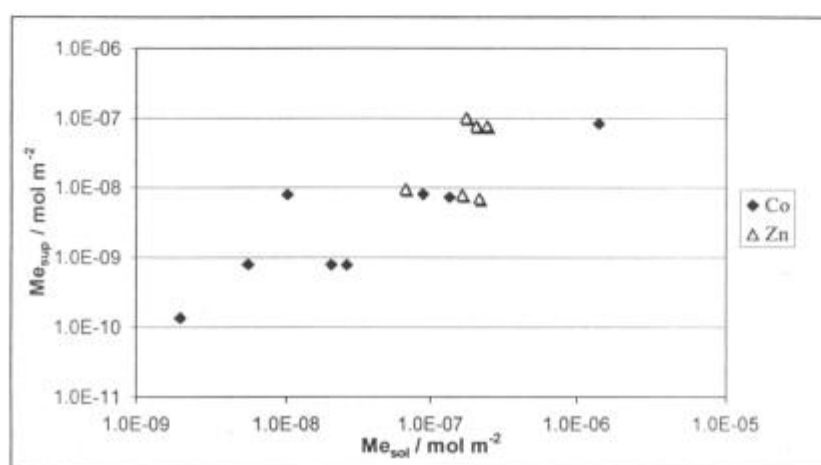
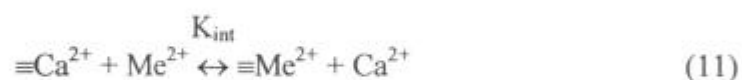


Fig. 8. Isotermas de adsorción de Zn y Co sobre HAP representando el modelo de Freundlich

La adsorción de Cd, Zn y Co sobre CA fue completamente descrita por un modelo de intercambio iónico donde el metal de la solución (Me^{2+}) reemplaza a un Ca de la superficie del sorbente ($\equiv\text{Ca}^{2+}$). Este proceso se presenta esquemáticamente en la ecuación 11.



K_{int} es el coeficiente de selectividad definido por la ecuación 12.

$$K_{\text{int}} = \frac{\{\text{Ca}^{2+}\}}{\{\text{Me}^{2+}\}} \cdot \left(\frac{\{\equiv\text{Me}^{2+}\}}{\{\equiv\text{Ca}^{2+}\}} \right)^n \quad (12)$$

n es una constante empírica de valor 1 cuando el proceso de intercambio iónico ocurre de manera ideal. Los cálculos se efectuaron con la **ecuación 12** empleando concentración en lugar de actividades pues la fuerza iónica permaneció constante en los distintos experimentos.

La **Fig. 9** muestra la representación, en escala doble logarítmica, de la relación metal/calcio en solución (Me/Ca) en función de metal/calcio en la superficie del sorbente ($\equiv Me/\equiv Ca$). Los puntos calculados a partir de la **ecuación 12** observan una excelente correlación con los experimentales.

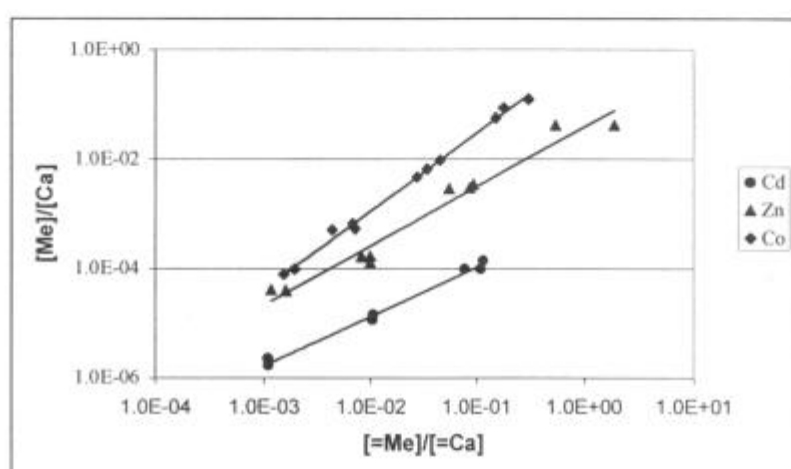


Fig. 9. Descripción de la adsorción de Cd, Zn y Co sobre CA utilizando el modelo de intercambio iónico de la **ecuación 11**

A partir de las curvas presentadas en la **Fig. 9** se pueden obtener los valores de K_{int} y n que se presentan en la Tabla VII. Cd y Co se apartan de la idealidad.

Tabla VII. Constantes del modelo de intercambio para CA.

Número de sitios Ca ($\equiv Ca$) = $8,3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ [4]

Me	K_{int}	n
Cd	1187	0,90
Zn	25,8	1,08
Co	1,26	1,42

Debe tenerse cuidado al comparar los valores de K_{int} encontrados ya que los mismos solo permiten comparar la afinidad de los metales a igualdad de n . En nuestro caso, podemos afirmar que en el intervalo de concentraciones y pH explorados el

modelo justifica el orden de afinidad encontrado: $Cd > Zn > Co$. Fuera del mismo, por ejemplo para concentraciones de equilibrio menores que 1×10^{-5} , el modelo predice una inversión entre Zn y Co.

La **Fig. 10** muestra que la adsorción de Zn y Co sobre HAP (recuérdese que no pudieron obtenerse valores para Cd) no puede ser descripta considerando solo el modelo de intercambio iónico, ya que los valores muestran una clara separación por pH.

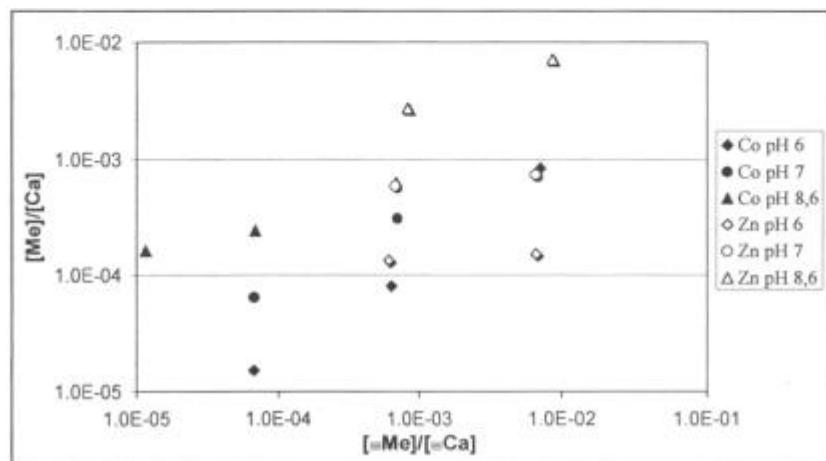
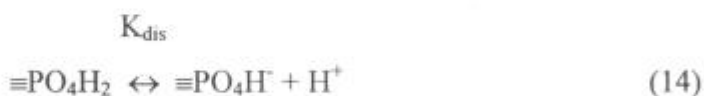
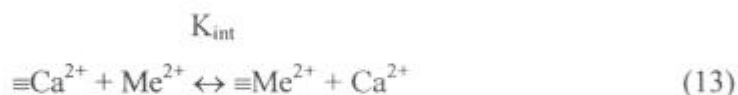


Fig. 10. Descripción de la adsorción de Zn y Co sobre HAP utilizando el modelo de intercambio iónico de la **ecuación 11**

Dado que el intercambio es intrínsecamente independiente del pH y que el cambio que éste puede producir en la concentración en solución del ion Ca está considerado al disponerse de valores experimentales de la misma, se hace necesario recurrir a otro tipo de interacción. Para ello se trabajó con un modelo que incluye el intercambio iónico y la adsorción específica sobre grupos superficiales $\equiv PO_4H^-$ tal cual se presenta en las **ecuaciones 13-15**.



donde K_c , y K_{dis} son las constantes de formación del complejo superficial y de acidez de la superficie.

La **Fig. 11** y la **Fig. 12** muestran la representación de la relación Me adsorbido ($\equiv Me$) vs Me en solución. En las mismas se han representado, además, los valores calculados a partir de la aplicación del mecanismo representado en las **ecuaciones 13-15**. Para el cálculo se consideró que el número total de sitios fosfato era igual a 3/5 del número total de sitios Ca (siendo este $=1,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$, ver sección 2.1 Capítulo I) y que la constante de acidez (K_{dis}) de los mismos tenía igual valor que la segunda constante de acidez del ácido fosfórico, esto es $10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

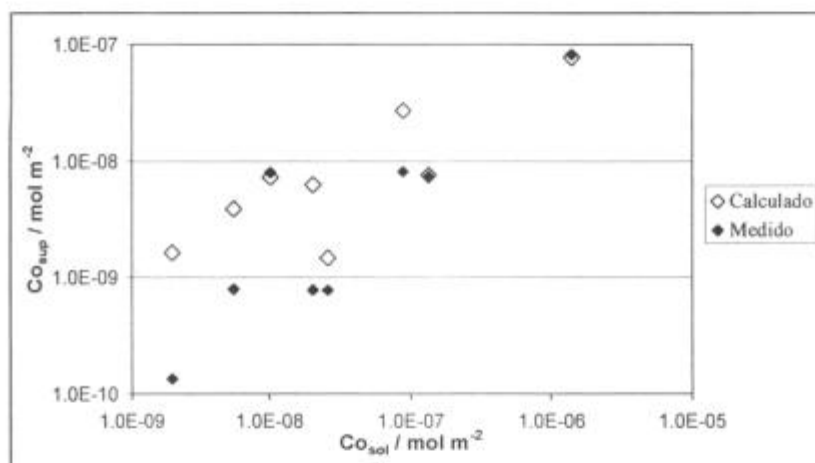


Fig. 11. Descripción de la adsorción de Co sobre HAP utilizando el modelo mixto descrito anteriormente en las ecuaciones 13-15

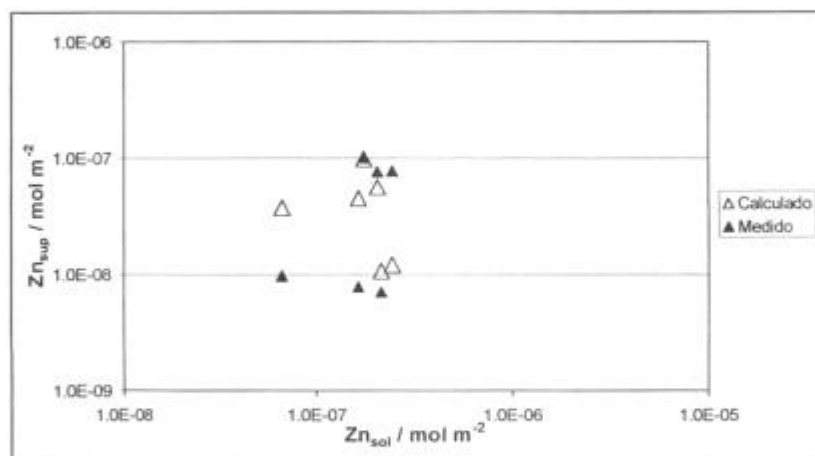


Fig. 12. Descripción de la adsorción de Zn sobre HAP utilizando el modelo mixto descrito anteriormente en las ecuaciones 13-15

Los mejores valores obtenidos para las constantes involucradas se presentan en la **Tabla VIII**.

Tabla VIII. Constantes obtenidas con el modelo mixto.

Número de sitios Ca ($\equiv\text{Ca}$) = $1,16 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$

metal	K_i	n	K_{el}
Cd	-	-	-
Zn	0,0468	1,02	0,0078
Co	0,0105	1,31	0,0085

Se puede observar que la concordancia entre los puntos experimentales y los valores calculados no es muy buena (existen valores para los cuales el error supera largamente el 100%), pese a lo cual el cálculo permite determinar la tendencia general y el orden de los valores de retención, lo cual es suficiente para las finalidades tecnológicas de este trabajo. En todos los casos se puede constatar que el camino principal de adsorción es la complejación superficial mientras que solo aproximadamente un 20% ocurre vía intercambio iónico. Los valores de n (ver tablas VII y VIII) resultan ser muy parecidas a las encontradas para calcita mientras que los valores de K_{int} difieren notoriamente indicando que el proceso de intercambio si bien presenta un grado semejante de idealidad, contribuye en menor medida en HAP que en CA en las condiciones de trabajo de esta tesis.

La comparación de los valores de K_i de Co y Zn muestra una mayor posibilidad de intercambio para el Zn. Sin embargo su menor valor de n predice que se observará un cruzamiento en el comportamiento de ambos metales a relaciones de concentración Me/Ca mayores que 0,11 (ver **Fig. 10**). La componente de adsorción debida a complejación superficial presenta constantes prácticamente iguales. La conjunción de estos dos factores dificulta la determinación de un orden de afinidad de estos metales por HAP. Esto hecho ya se había puesto de manifiesto en la sección 5.1 al discutir los valores de equilibrio (**Tabla III**)

La retención de metales predicha por este modelo sigue la siguiente ecuación

$$\text{Me}_{\text{ads}} = \frac{K_{ci}[\equiv\text{PO}_4\text{OH}][\text{Me}^{2+}]}{[\text{H}^+]} + \left(\frac{K_i[\text{Me}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]} \right)^n \cdot [\equiv\text{Ca}^{2+}] \quad (16)$$

Permite predecir que el aumento de pH aumenta la concentración de Me_{ads} . Ca y P juegan un papel similar al del pH respecto de su influencia en el proceso de adsorción. Cómo se trata de un sistema bifásico (sólido-líquido) de 4 componentes (HAP, agua, H^+ , Ca^{2+}), tiene 4 grados de libertad que son P, T, pH y pCa. El modelo predice que a pH constante la adsorción de metales aumenta con el aumento de pCa.

Finalmente se puede observar que a los fines prácticos resulta suficiente describir al sistema con una isoterma de Freundlich. Sin embargo los valores incrementados de Ca en solución encontrados durante los experimentos señalan una contribución importante del proceso de intercambio. Este hecho resulta más notorio en los experimentos en columna, donde se trabajó en condiciones mas cercanas a la saturación, donde el aumento de Ca observado es compatible con una mayor proporción del proceso de intercambio. Este hecho significa que, en la práctica, los efluentes tratados con HAP sufrirán un leve endurecimiento del agua, hecho que será discutido en mayor detalle en el Capítulo III

6 CONCLUSIONES

- Ambos materiales son aptos para retener metales pesados. Al considerar la capacidad de retención por gramo de material, la HAP muestra mayor eficiencia que la CA
- La secuencia de afinidad es $Cd > Zn > Co$ para CA y $Cd > Zn \cong Co$ para HAP en el intervalo estudiado.
- Una isoterma del tipo Freundlich permite describir en forma sencilla el comportamiento de los sistemas $Me/CA/H_2O$ y $Me/HAP/H_2O$ en el ámbito de pH y pMe estudiado.
- Un mecanismo de intercambio iónico (Me/Ca) describe la adsorción de Cd, Zn y Co sobre CA. Un proceso mixto que involucra intercambio iónico y adsorción específica (Me/Ca y $\equiv PO_4O-Me$) respectivamente describe la adsorción de Zn y Co sobre HAP.
- La retención de metales aumentará con el aumento de pCa en CA. La dependencia con el pH es indirecta y está dada por el cambio de solubilidad de sistema: por ejemplo, al aumentar el pH aumenta pCa y la retención de metales.

- La retención de metales aumentará con el aumento de pCa a pH constante. El aumento de pH disminuye la solubilidad de HAP, aumenta pCa y aumenta la adsorción de metales.

7 REFERENCIAS

- [1] STUMM W., MORGAN J. "Aquatic Chemistry", 2 Ed, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [2] BRUNAUER, EMMETT, TELLER, "The Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" J. Am. Chem. Soc, 60, 309-19, (1938).
- [3] Parks 1982
- [4] ZACHARA J., COWAN C., RESCH C., "Sorption of Divalent Metals on Calcite", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 55, pp. 1549-1562.
- [5] CHEN X., WRIGHT J. V., CONCA J. L., PEURRUNG L. M., "Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite", Environmental Science & Technology, Vol 31, N°3, 1997.
- [6] SUZUKI T., HATSUSHIKA T., YASUMASA H., "Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-Exchangers.", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1981, 77, 1059-1062.
- [7] SUZUKI T., HATSUSHIKA T., MIYAKE M., "Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-Exchangers. Part 2", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1982, 78, 3605-3611.

CAPÍTULO III

ADSORCIÓN DE Cd, Zn y Co SOBRE CALCITA e HIDROXIAPATITA: EXPERIMENTOS EN COLUMNAS

1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se cuantifica la capacidad de retención de los metales Cd, Zn y Co de columnas rellenas con HAP y CA. Para ello, en primer lugar, se describen los conceptos básicos de transporte de metales en lechos porosos, luego se presentan los resultados de caracterización de la columna y optimización de los parámetros de flujo, para finalmente presentar y analizar los resultados de los experimentos en columnas.

1.1 Separaciones con lecho fijo

La operación con lecho fijo es la principal forma de llevar a cabo las separaciones por sorción. En un lecho fijo o “columna”, a la que se introduce una fase líquida que contiene un soluto, la concentración depende del tiempo transcurrido, el caudal y la distancia axial. A medida que avanza la solución, el frente de solvente avanza más rápido que el soluto. Una gráfica de la concentración de soluto en función de la distancia recorrida tomada a un tiempo dado se llama perfil de concentración (**Fig. 1**). La región que está en el frente de avance del soluto se llama onda de sorción. El volumen aguas arriba de dicha zona, muestra el sólido en equilibrio con la alimentación y el volumen aguas abajo, muestra el fluido en equilibrio con el sólido preexistente. La historia de la concentración del efluente en un punto dado a lo largo del tiempo (**Fig. 2**) recibe el nombre de curva de rompimiento (“breakthrough curve”). Permanece en cero o a una concentración muy baja durante algún tiempo. A medida que el frente de avance se aproxima a la salida de la columna, el efluente alcanza una concentración mayor a la considerada aceptable. A esta situación se llama punto de rompimiento. [1].

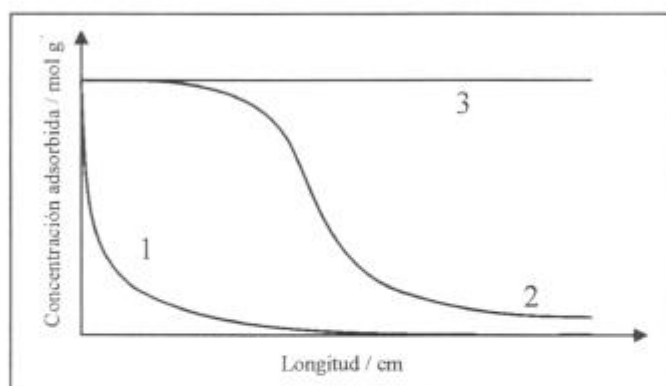


Fig. 1. Ejemplo de perfil de concentraciones a lo largo de una columna

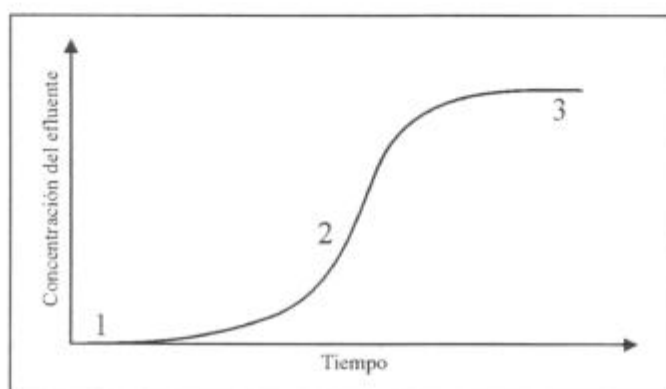


Fig. 2. Curva de rompimiento típica

1.2 Balance de masa de un elemento diferencial

La descripción del comportamiento de una columna se lleva a cabo mediante ecuaciones diferenciales obtenidas a partir del balance de masa del sistema como la que se presenta en la ecuación 1[2].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \text{grad } C + \text{div}(\mathbf{D}_h \text{ grad } C) + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_r + S(C) \quad (1)$$

El término $\mathbf{D}_h$ es un tensor de dispersión hidrodinámico de segundo orden, $\mathbf{v}$ es un vector de velocidad de poro, C es la concentración de soluto en solución, r indica el cambio de concentración en el tiempo asociado a procesos de reacción microscópicos tales como

adsorción y $S("C")$ es el término fuente de soluto de la fase fluida. En este trabajo se utilizó una columna de dimensión axial mucho mayor que la transversal. Esta geometría permitió suponer que las diferencias de concentración radial eran despreciables respecto de las axiales, utilizándose la forma unidimensional (z) de la ecuación (2) de convección-dispersión-reacción para describir el comportamiento del sistema.

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_h \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + v \frac{\partial C}{\partial Z} = -\rho_c \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2)$$

donde ρ_c y ϵ son la densidad cristalina del sólido y la porosidad total respectivamente.

El primer término de la ecuación representa el cambio de concentración en el volumen de control a lo largo del tiempo. El segundo término, la difusión axial, que es una medida de cuanto se aleja el reactor del ideal de flujo pistón. El coeficiente de difusión axial (D_h) se obtiene utilizando un trazador inerte al relleno, de esta forma se elimina el término de reacción y solo quedan los que dependen de la geometría y operación del reactor. El tercer término ($v \cdot \partial C / \partial Z$) depende del flujo de la solución y cuantifica el soluto que entra y sale del volumen de control. El lado derecho de la ecuación 2 tiene un único término que representa la reacción química de sorción.

Para utilizar esta ecuación, es necesario reemplazar sus términos por relaciones que describen el sistema particular. Por ejemplo, para el caso en que la cinética de la reacción de sorción sea muy rápida con respecto al movimiento del fluido y por ende se alcance el equilibrio, se debe reemplazar la concentración promedio de soluto sorbido en la fase sólida (q) por una ecuación de equilibrio entre el soluto y el sorbente. Y si es muy lenta, el término $\partial q / \partial t$ debe ser reemplazado por una ecuación cinética que de cuenta de la cantidad de soluto que es sorbido por unidad de tiempo [2].

El balance de masa se realiza en una zona fija del espacio dentro del reactor al que se llama volumen de control (ver Fig. 3)[2]. Este volumen de control se elige de forma tal que permita calcular, lo mas fácilmente posible, las variables del sistema. En este trabajo se eligió un disco de diámetro igual al interior del tubo central y de espesor dZ que permitió utilizar la ecuación unidimensional (2) de convección-dispersión-reacción. La resolución de esta ecuación permitió: calcular el perfil de concentración en el sólido a lo largo de la columna y compararlo con el que se midió experimentalmente.

A partir de las concentraciones de metales calculadas en el último diferencial de la columna en función del tiempo, se obtuvieron las curvas de concentración de salida.

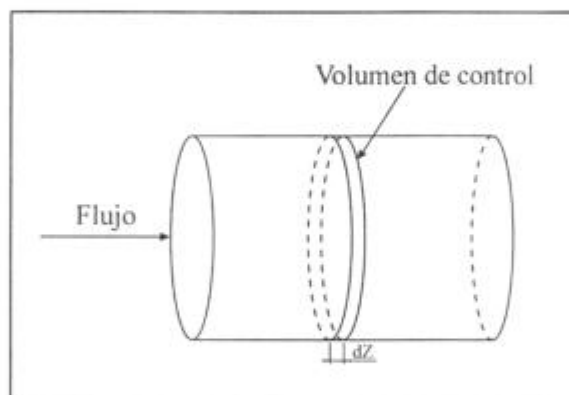


Fig. 3. Esquema del volumen de control

1.3 Densidad y porosidad

La Fig. 4. muestra un esquema general de las partículas adsorbentes e ilustra la naturaleza y ubicación de los mecanismos individuales[1] de transporte y dispersión:

(1) Difusión en poros llenos de fluidos. Estos poros son suficientemente grandes como para que la molécula adsorbida escape a la influencia de las paredes adsorbentes. La fuerza impulsora es el gradiente de concentración dentro del poro.

(2) Difusión en sólido adsorbente. Sucede cuando los poros son tan pequeños que no pueden escapar a la influencia de las paredes adsorbentes. La fuerza impulsora es la diferencia de concentración del soluto adsorbido. Fenomenológicamente no se puede distinguir de la difusión homogénea en un gel o en un poro lleno inmiscible con el fluido externo.

(3) Adsorción/desorción en la superficie del sólido.

(4) Transferencia de masa entre la superficie externa de la partícula adsorbente y la fase líquida que la rodea. Esta última es función de las condiciones hidrodinámicas fuera de la partícula.

(5) Mezcla entre diferentes partes de la columna. Sucede por la existencia de distribuciones de velocidades o zonas muertas dentro del lecho empacado. Se suele tener en cuenta a todos estos efectos en el coeficiente de dispersión axial.

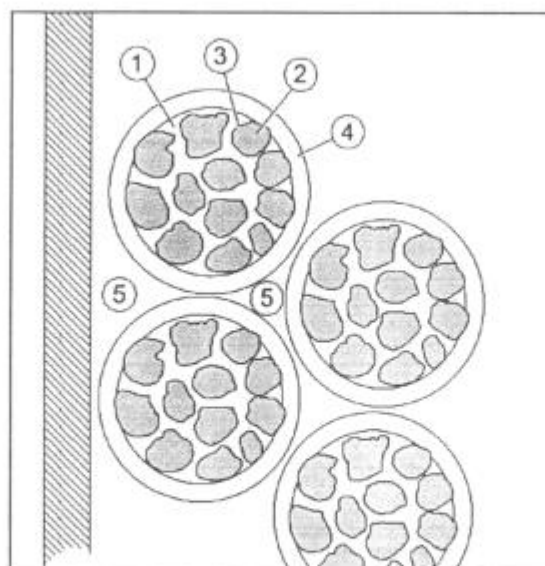


Fig. 4. Esquema de las partículas y mecanismos de transporte

En el Capítulo I se definieron los dos tipos de porosidad presentes en un lecho: la porosidad total, los poros interagregado (ϵ_a) y la porosidad interparticular (ϵ_p).

$$\epsilon = \epsilon_a + (1 - \epsilon_a) \times \epsilon_p \quad (3)$$

La relación entre ϵ_a , ϵ_p y las densidades del material pueden observarse en las ecuaciones 4 y 5.

$$\epsilon_a = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (4)$$

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_c} \quad (5)$$

ρ_b - la densidad masiva, es el peso por unidad de volumen de material seco como material de relleno de la columna y ρ_p es la densidad de los agregados. La densidad cristalina (ρ_c) es la que se encuentra normalmente en las tablas de propiedades de compuestos químicos puros y corresponde al sólido sin ningún tipo de porosidad.

1.4 Pérdida de carga en un lecho poroso

Si hacemos circular un fluido a través de un lecho poroso se produce una diferencia de presión entre dos puntos que se encuentran en la misma línea de flujo. A esta diferencia

se la denomina pérdida de carga (ΔP) la cual se origina en la fricción del líquido con las partículas del relleno. La ley de Darcy[1] (**ecuación 6**) es la expresión más general en cuanto al medio poroso que se refiere, pero es solo aplicable a fluidos incompresibles con flujo laminar ($Reynolds < 1$).

$$-\Delta P = \frac{\mu \cdot L \cdot V}{k} \quad (6)$$

Donde μ es la viscosidad, k es la permeabilidad, L la distancia entre los puntos a través del medio poroso que se toma la pérdida de carga y V la velocidad del fluido tomando como base la superficie libre.

Para medios granulares se puede utilizar la correlación de Leva [4] (**ecuación 7**).

$$|\Delta P| = \frac{2 \cdot f \cdot G^2 \cdot L \cdot (1 - \epsilon)^{3-n}}{D_p \cdot \rho \cdot \Phi_s^{3-n} \cdot \epsilon^3} \quad (7)$$

Δp es la caída de presión, D_p el diámetro de partícula, Φ_s el factor de forma definido como el área de una esfera de diámetro D_p dividido por la verdadera área de la partícula, n el exponente que depende del número de Reynolds, G el flujo másico basado en la sección transversal del lecho vacío, ρ la densidad del fluido.

El coeficiente f es el factor de fricción, el cual es función del número de Reynolds (Re) modificado (**ecuación 8**).

$$Re = \frac{D_p \times G}{\mu} \quad (8)$$

Para el caso particular de flujo laminar ($Re < 10$), el factor de fricción (f) se puede calcular con la **ecuación 9**.

$$f = \frac{100}{Re} \quad (9)$$

Cuando se tiene flujo turbulento el factor de fricción (f) es constante y aproximadamente igual a 1. La consecuencia que tiene este comportamiento es que en un

régimen laminar Δp depende de las fuerzas viscosas y por lo tanto proporcional a la viscosidad del fluido e inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de partícula. En cambio en un régimen turbulento son más importantes las fuerzas inerciales, dependiendo la pérdida de carga del cuadrado de la velocidad y la densidad del fluido [1].

1.5 Trazadores

A partir de la respuesta de un reactor a un trazador inerte se pueden calcular dos parámetros muy importantes para caracterizar su funcionamiento: la distribución de tiempos de residencia (E) y el coeficiente de dispersión axial (D_h) [5].

Si se usa una señal escalón, la representación de la concentración de salida sobre la concentración inicial ($F = C/C_0$) en función del tiempo se denomina **curva F** [5] (Fig. 5).

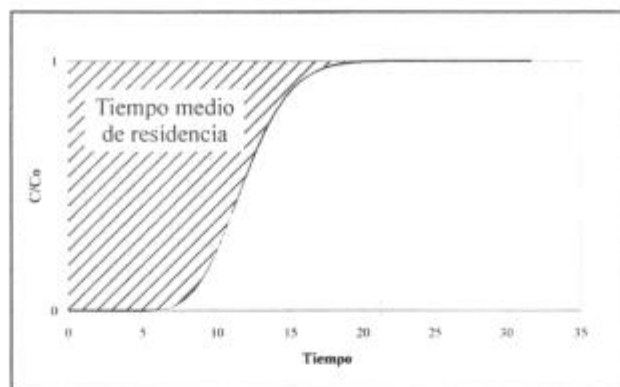


Fig. 5. Curva F

A partir de ella y empleando la ecuación 10, se obtiene la distribución de tiempos de residencia (E)[5].

$$E = \frac{dF}{dt} \quad (10)$$

De la misma gráfica y empleando la **ecuación 11** se puede obtener el tiempo medio de residencia ($\bar{t}$) de una partícula de fluido dentro del reactor, representado por el área rayada.

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} \frac{(C_0 - C)}{C_0} dC \quad (11)$$

Dado que el reactor es una de las partes del sistema, el tiempo global de residencia de una partícula en todo el sistema se obtiene a partir de la suma de cada uno de los tiempos de residencia de las partes (**ecuación 12**).

$$\bar{t}_{\text{global}} = \bar{t}_a + \bar{t}_b + \dots + \bar{t}_n \quad (12)$$

En este trabajo en particular deben tenerse en cuenta los volúmenes muertos de la manguera de entrada y salida y de la lana de vidrio. El volumen del sistema (V_s) se obtiene a partir de la **ecuación 13**.

$$V_s = \bar{t}_{\text{global}} \cdot Q = V_m + V_p \quad (13)$$

donde V_m y V_p son el volumen muerto y el volumen de poro.

La concentración del trazador a la salida del reactor permite determinar el coeficiente de dispersión axial característico del sistema estudiado. Si se utiliza un trazador inerte, el término $\partial q / \partial t$ de la **ecuación 2** se hace igual a cero y los demás términos de la ecuación dependen únicamente del flujo, la geometría y operación del reactor (**ecuación 14**).

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_h \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + V \frac{\partial C}{\partial Z} = 0 \quad (14)$$

La **ecuación 15** es la solución de la ecuación diferencial anterior cuando el módulo de dispersión [$D_h / (V \times L)$] es suficientemente grande como para que la curva de salida sea asimétrica con respecto al punto de inflexión. A partir de esta ecuación se obtiene el coeficiente de dispersión (D_h)[5].

$$F = \frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \cdot \left[1 - \operatorname{Erf} \left(\frac{L - t \cdot V}{2 \cdot \sqrt{D_h \cdot t}} \right) \right] \quad (15)$$

2 ANTECEDENTES

Suzuki y colab. ([6],[7]) estudiaron la capacidad de intercambio catiónico de HAP sintéticas. Para ello midieron la retención de los metales Zn, Ni, Pb y Mn en experimentos de flujo continuo en columnas. Trabajaron a 1,27 y 3,82 cm min⁻¹ de soluciones 100-1000 ppm de los metales estudiados, en celdas de 300 mm de longitud y 10 mm de diámetro conteniendo 1 g de HAP sintética. Encuentran que la cantidad de metales intercambiados con calcio sigue el orden: Zn>Mg; Pb>Mn. Justifican los resultados hallados sobre la base de la relación electronegatividad-radio de los elementos metálicos estudiados y el calcio. Demuestran que la HAP puede ser utilizada como intercambiador catiónico. La principal debilidad de este trabajo radica en que los porcentajes de retención de metales fueron determinados fuera del estado estacionario entre el eluente y el sorbente empaquetado.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

Se usó HAP y CA como material de relleno de las columnas. La caracterización del material de relleno se presentó previamente en el capítulo I. Se utilizaron drogas de calidad analítica y agua desmineralizada de 18 Mohm cm⁻¹ de resistividad.

3.1 Medidas de densidad

Se llevaron a cabo distintos experimentos para cuantificar la variación de la densidad masiva de la HAP respecto de las dimensiones de la columna de empaquetamiento. Se hizo circular una solución saturada en HAP a pH 8,6 y fuerza iónica 0,01 mol dm⁻³ por columnas de distinto diámetro y altura constante, y distintas alturas y diámetro constante.

Se verificó la constancia de la densidad del relleno dentro del intervalo de valores de parámetros testados tal cual puede observarse en la **Tabla I**. Se concluye entonces que el empaquetamiento de HAP es independiente de las dimensiones de la columna que la aloja (depende únicamente del procedimiento empleado para rellenar la columna).

Tabla I. Densidades a distintos diámetros y alturas de relleno

Altura / cm	Diámetro / cm	Densidad / g cm ⁻³
12	2	0,45
7	2	0,48
3,5	2	0,47
6	7,7	0,46

3.2 Descripción de las columnas

La **Fig. 6** muestra un esquema de las columnas utilizadas en los distintos experimentos. Las mismas consisten en un tubo central de lucite de 20 mm de diámetro interior, con dos tapas también de lucite que se fijan por medio de tornillos pasantes. Entre las tapas y el tubo central se logra la estanqueidad por medio de juntas de goma que se encuentran en una ranura, que cumple la función de evitar el desplazamiento lateral con respecto a las tapas.

Las entradas y salidas de solución son de lucite de 5 mm de diámetro externo, y están soldadas a las tapas. En los extremos, en el interior del tubo central, se coloca lana de vidrio (aproximadamente 2 cm de espesor por encima y por debajo del material de relleno) que cumple dos funciones específicas: la inferior evita la pérdida de relleno con la solución que está siendo tratada y la superior distribuye el flujo que ingresa a la columna de tal forma que llegue uniforme al relleno.

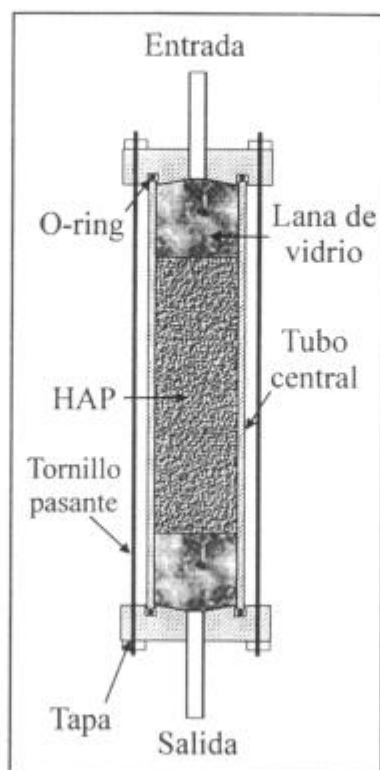


Fig. 6. Esquema de la columna

3.3 Ensamblado de la columna

La **Fig. 7** muestra el esquema del circuito utilizado para las medidas de adsorción en flujo continuo. Las mangueras de PVC (3 mm de diámetro) de entrada y salida de la columna se fijan con abrazaderas metálicas para asegurar la estanqueidad. La manguera superior tiene una derivación conectada a un manómetro de mercurio (ver esquema). Este último es muy importante para controlar que no haya ningún cambio en el tipo de flujo dentro de la columna. Por ejemplo que se canalice, en cuyo caso bajaría la pérdida de carga; o que se compacte demasiado el lecho, aumentando la pérdida de carga con el consiguiente riesgo de pérdidas o fugas por las uniones de las mangueras.

Se utilizó una bomba Scilog EXPERT FM-420 provista de un pistón cerámico de 45 ml min^{-1} y 100 psi de presión máxima. El caudal mínimo que puede proveer es 0.5 ml min^{-1} y el máximo 47 ml min^{-1} . La bomba conecta la entrada de la columna con el reservorio (solución conteniendo los metales). La salida de la columna tiene una manguera flexible de donde se toman las muestras. La **Fig. 8** es una fotografía de todo el sistema armado.

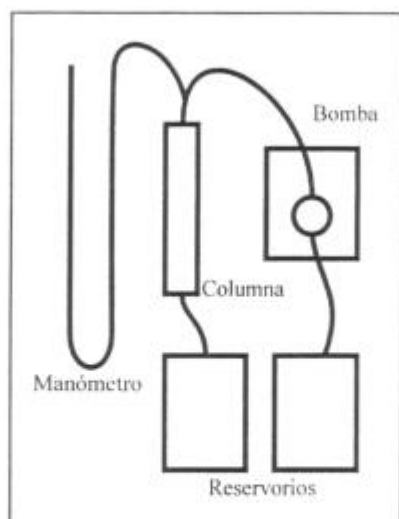


Fig. 7. Esquema del circuito utilizado en la adsorción

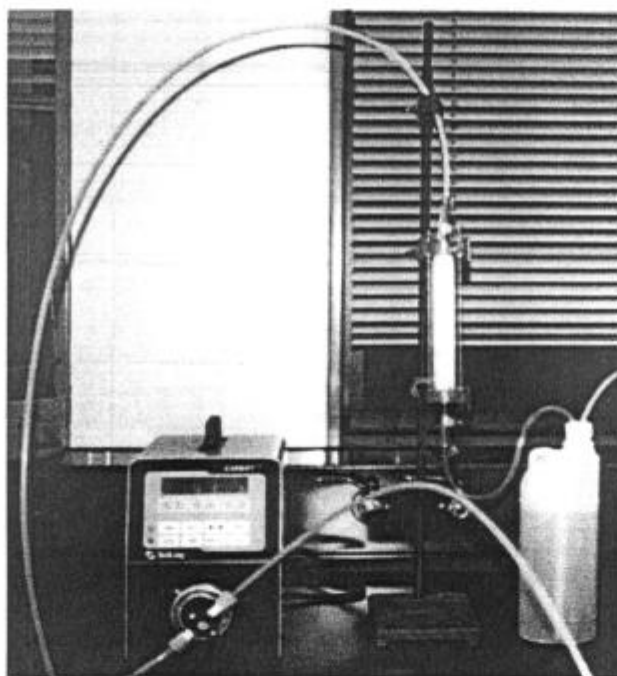


Fig. 8. Fotografía del circuito utilizado en la adsorción

3.4 Preparación del Relleno

La bomba es de desplazamiento positivo por lo que suministra siempre el mismo caudal a la columna. Si encuentra una resistencia muy grande en el relleno, la presión aumenta en la entrada de la columna lo suficiente para que pase el caudal especificado, o bien, hasta romper las juntas entre las mangueras y las tapas.

La textura de la CA e HAP es de tipo arcilloso (ver capítulo I, sección 3.4, tamaño de partícula) lo cual produce una pérdida de presión muy grande entre la entrada y salida de la columna. Como la salida esta abierta a la atmósfera y la presión es constante, se observa un gran aumento de la presión a la entrada de la columna, lo que se detecta con el manómetro antes descrito

La HAP no pudo usarse directamente como relleno en las condiciones provistas por el fabricante (tamaño de partículas menores que 1 μm), pues aumentaba considerablemente la pérdida de carga. Para disminuir éste fenómeno se incrementó la granulometría de la misma. Esto se deduce de la correlación de Leva (**ecuación 7**), donde se ve que la pérdida de carga es inversamente proporcional al diámetro de partícula (D_p). Se mojó el relleno con agua desmineralizada de manera de obtener una disolución parcial. Se secó en una estufa a 75 °C durante un día para dar lugar a la agregación de las partículas. Una vez seco el material agregado, quedó como una masa única con una fuerte estructura. Se molió cuidadosamente en un mortero y se tamizó el producto, seleccionándose la fracción que quedó entre los tamices de mallas 50 y 100. Esto corresponde a un tamaño de partícula entre 150 y 300 μm .

El caso de la CA es algo diferente, ya que la estructura que adquiere, luego de someterla al proceso anteriormente descrito para HAP, es más débil; por lo tanto se decidió trabajar con el material sintético sin tratamiento alguno. Al mojar la CA, el relleno se compactó aumentando la resistencia de ésta al flujo, por lo que se tuvo que reducir el caudal a 1,0 ml min^{-1} . El mismo permitió trabajar a presiones razonables (75 mmHg), tal cual puede deducirse de la **ecuación 7**, donde se puede observar que la pérdida de carga es proporcional al cuadrado del flujo másico.

3.5 Armado de la columna

Se colocan 2 cm de lana de vidrio en la parte inferior del tubo central de la columna. Se pesan 15 g de relleno e introducen en la columna, sobre la lana de vidrio, con un embudo para sólidos. Se dan suaves golpes al tubo para que se acomode el relleno. Una vez ubicado todo el relleno se tapa el tubo con la lana de vidrio superior. Se ponen las dos tapas y se ajustan los tornillos pasantes cuidando que la presión sea pareja en los tres

para que no se rompa el tubo central de lucite. Se conectan las mangueras que van a la bomba y la de salida. Estas se aseguran con sus correspondientes abrazaderas.

3.6 Acondicionamiento del relleno

El relleno se moja haciendo pasar una solución de KCl 0,01 M de abajo hacia arriba a 1 ml min^{-1} para que el líquido desplace todo el aire que contiene. Esto se hace durante varias horas hasta asegurarse que la columna esta totalmente saturada en agua y el lecho queda estratificado con las partículas mas pequeñas en la parte superior y las mas grandes en la inferior. La estratificación evita la pérdida de las partículas más pequeñas a través de la lana de vidrio de la parte inferior.

Una vez estratificada la columna, se la invierte y se ajusta el pH a 8,6 agregando KOH 1 M a una solución con fuerza iónica 0,01 M de KCl. A causa de la capacidad buffer de estos dos rellenos, este procedimiento dura una semana aproximadamente.

3.7 Trazador

Se utilizó como trazador KBr 10^{-3} M con una fuerza iónica 0,01 M de KCl. Este trazador es inerte a la CA y la HAP. A pesar de ser muy parecido al Cl⁻, el cual puede reemplazar al OH⁻ en la HAP, no lo hace por su mayor tamaño. La medición de las concentraciones del trazador se hicieron en forma continua a la salida de la columna en un reservorio de aproximadamente 20 ml de volumen constante. En este recipiente se introdujo un electrodo de referencia de calomel (Metrohm 6.0702.100) y uno específico de bromuro (Metrohm 6.0502.100). El electrodo se conectó a un peachimetro Metrohm 691, calibrándose el mismo con soluciones estandar de KBr (Mallinckrodt, pa).

Para introducir la solución del trazador en la columna se conecta el reservorio del mismo y la columna a través de la bomba. Se hace funcionar esta última y se comienza a tomar el tiempo. Esto da una señal escalón de concentración de entrada a la columna. En la HAP se hizo a 10 ml min^{-1} . En la CA se hizo solo a 1 ml min^{-1} ya que a mayores caudales la resistencia del lecho al paso del líquido se hace muy grande.

3.8 Adsorción

Se eluyó la columna con una solución saturada del adsorbente al pH de trabajo, que contenía $\text{Cd } 10^{-5} \text{ M}$, Zn y $\text{Co } 10^{-4} \text{ M}$ y una fuerza iónica de $0,01 \text{ M}$ de KCl . La naturaleza del eluyente utilizado minimizó las interferencias producidas por los procesos de disolución y aseguró la constancia del tamaño y composición de la doble capa eléctrica.

Primero se llenaron los conductos que van a la bomba y al reservorio con solución sin tratar. Una vez hecho esto se conectó la parte superior de la columna con la manguera y el manómetro de mercurio. En ese momento se comenzó a contabilizar el tiempo de sorción. Se tomaron muestras cada 15 minutos en viales de plásticos limpios y envejecidos como los utilizados en el capítulo II para las pruebas en batch. Las muestras fueron medidas en el ICP – AES.

Después de tratarse una cierta cantidad de solución, se congeló la columna y se la cortó en segmentos de 1 cm . A estos segmentos se los secó en estufa a 75°C durante un día. Luego se molió el relleno seco, mezclándose bien el contenido de cada segmento. Se tomó una alícuota del mismo y se disolvió en ácido nítrico $0,1 \text{ M}$ para ser medido en un espectrómetro de emisión óptica de plasma inducido (ICP – AES).

Se disolvieron $0,02 \text{ g}$ de HAP en 500 ml de ácido y $0,02$ de CA en 50 ml de la misma solución. La masa fue elegida como para que la balanza pueda medirla con precisión y el volumen como para que la concentración caiga dentro del rango de los patrones que utilizamos en el ICP – AES.

4 RESULTADOS

4.1 Pérdida de carga

Se midió la pérdida de carga a distintos caudales obteniéndose los resultados de la **Fig. 9**. En la misma se compara la pérdida de carga de HAP de distintas granulometrías con la de CA sin el tratamiento de reprecipitación. Se utilizó la Ley de Darcy para ajustar los resultados ya que, aún para el caso más extremo de los analizados, el número de Reynolds (Re) fue menor que 10 , asegurándose el flujo laminar en todo el rango[1]. La columna de CA en las condiciones experimentales de este trabajo tenía un número de

Reynolds de 3×10^{-4} , tres órdenes de magnitud por debajo del límite superior para el uso de la Ley de Darcy. Se considera por eso lineal la pérdida de carga entre el valor medido y 0. El límite 1 de Re es general para distintos medios porosos. Para medios granulares basta que Re sea menor que 10 para asegurar flujo laminar. En este trabajo se utiliza la Ley de Darcy, más sencilla, para obtener una descripción cuantitativa de los valores medidos y la correlación de Leva para analizar la influencia de las distintas variables sobre la pérdida de carga.

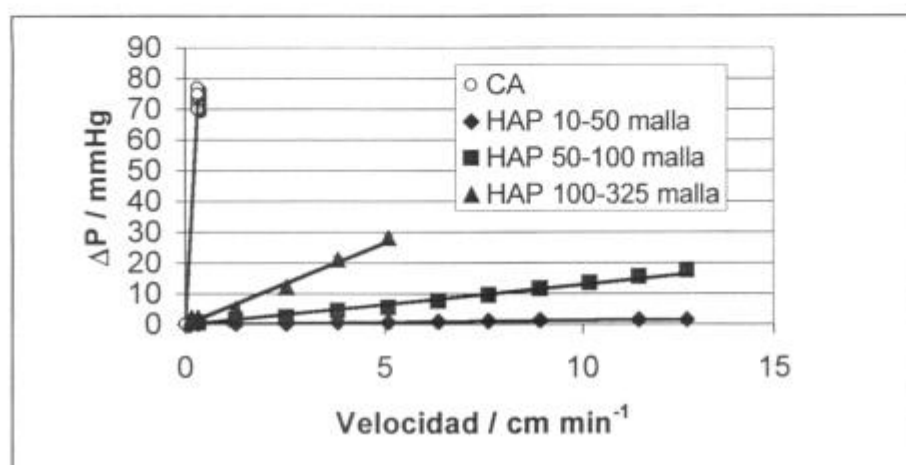


Fig. 9. Pérdida de carga (ΔP) en función de la velocidad lineal. Columna de HAP a distintas granulometrías y de CA

La **Fig. 9** muestra que una columna como la descrita en la **sección 4.2** rellena con HAP (malla 10-50), tiene una pérdida de carga de 17 mmHg cuando es eluida con un líquido de velocidad lineal $3,18 \text{ cm min}^{-1}$ (equivalente a un caudal de $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Este valor se considera aceptable para los elementos mecánicos que se utilizaron.

A partir de las pendientes de las rectas que se muestra en la **Fig. 9** se puede obtener la permeabilidad (k) del medio poroso utilizado en la **ecuación 6**. La permeabilidad se calcula con la **ecuación (16)**.

$$\text{Pendiente} = \frac{\mu \cdot L}{k} \quad (16)$$

La **Tabla II** muestra las permeabilidades de los distintos medios ensayados.

Tabla II. Permeabilidades de los medios ensayados

	10-50 malla	50-100 malla	100-325 malla	CA
	HAP	HAP	HAP	
Pend. / mmHg min cm⁻¹	0,124	1,29	5,31	230
k / cm²	$8,06 \cdot 10^{-6}$	$7,75 \cdot 10^{-7}$	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$3,26 \cdot 10^{-9}$

El valor de k disminuyó un 97,7 % al disminuir la fracción de tamaño de partícula de HAP de 2,0-0,3 mm a 0,15-0,04 mm. Estos valores permiten inferir la longitud máxima de columna (1,4 m) para una bomba de 4 atm de presión máxima y velocidad lineal de 3,18 cm min⁻¹ son por lo tanto factores claves del diseño de la columna.

El diámetro de partícula se aumentó con el procedimiento descrito en la sección 4.3. La disminución de la pérdida de carga observada puede justificarse con la correlación de Leva aplicada a flujo laminar (reemplazando la **ecuación 9** en la **ecuación 7**) donde puede observarse que ΔP es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de los agregados. Se pudieron haber utilizado rellenos con tamaño de agregado mayores. Sin embargo, se tuvo en cuenta que la eficiencia de adsorción disminuye con el área expuesta al flujo convectivo (para llegar a los sitios activos que se encuentran en poros interiores a los agregados, los metales deben difundir a través de ellos y el camino a recorrer es mayor cuanto mas grande el agregado).

La CA tiene una sola curva de pérdida de carga porque no se la pudo agregar por mojado y reprecipitación como la HAP. Una vez seco el material no mantuvo su estructura, desagregándose en sus partículas originales. En este caso se optó por disminuir el caudal de solución que atravesaba la columna: de 10 ml min⁻¹ a 1 ml min⁻¹. La pérdida de carga en estas condiciones fue de 73 mmHg, considerada aceptable para este tipo de experimentos.

4.2 Trazador

Las **Fig. 10** y **11** muestran la curva $F (C/C_0)$ en función del tiempo obtenida a partir del pasaje de una solución de NaBr (0,001 mol dm⁻³) utilizada como trazadora de flujo no reactivo. Se trabajó con una columna de HAP de tamaño de agregado 0,15-0,04 mm, a

un caudal de 10 ml min^{-1} (**Fig. 10**) y una columna de CA de tamaño de partícula $0,05 \text{ mm}$, a un caudal de 1 ml min^{-1} (**Fig. 11**). La fuerza iónica se mantuvo constante e igual a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ por agregado de una cantidad adecuada de KCl.

Se describieron muy satisfactoriamente los resultados experimentales (línea llena en las **Fig. 10** y **11**) utilizando la solución aproximada de la ecuación diferencial unidimensional de dispersión-convección (**ecuación 14**, [5]).

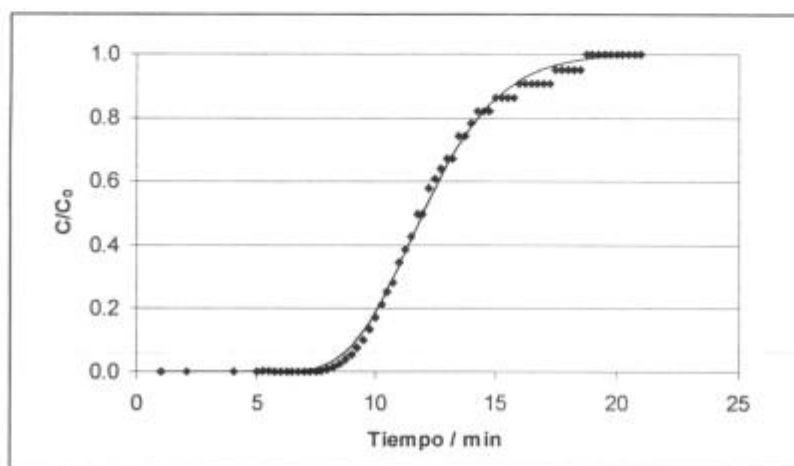


Fig. 10. Concentración del trazador Br^- ($[\text{Br}^-]_0 = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) en función del tiempo a la salida de la columna de HAP. Caudal = 10 ml min^{-1} , $I = 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$

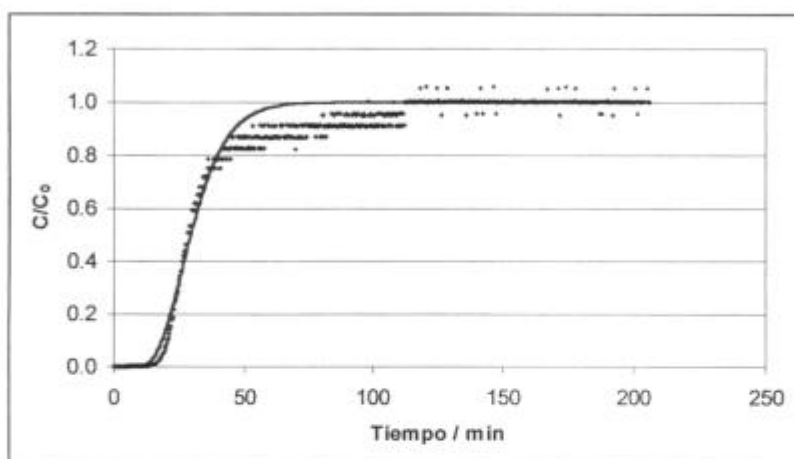


Fig. 11. Concentración del trazador Br^- ($[\text{Br}^-]_0 = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$) en función del tiempo a la salida de la columna de CA. Caudal = 10 ml min^{-1} , $I = 0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$

El ajuste de los valores experimentales con la ecuación 14 permite obtener el valor del coeficiente de dispersión lineal (D_h) como parámetro de ajuste; el valor de los tiempos de residencia medios de la solución de metales en cada una de las columnas a partir de la integración de la curva F y el volumen del sistema, V_s (ver sección 2.5). Estos valores, que corresponden a los sistemas estudiados, se presentan en la **Tabla III**.

Tabla III. Parámetros de flujo del sistema

	D_h	$\bar{t}$ / min	V_s / cm ³
HAP	0,444	12,3	123
CA	0,084	36,3	36,3

A partir de los valores de V_p , obtenidos del volumen total de adsorbente en la columna y su porosidad, y los valores de V_s de la Tabla III se determinó el volumen muerto para HAP (18,6 cm³) y CA (13,4 cm³). Los valores de $\bar{t}$ correspondientes al reactor son 1,86 min y 13,4 min respectivamente. El D_h obtenido corresponde a la suma de la dispersión de todas las partes del sistema y no solo a la del reactor.

4.3 Perfil de concentraciones de los metales en la columna

La **Fig. 12** muestra el perfil de concentraciones de los metales adsorbidos en la columna de HAP al cabo de la circulación de 30 L de eluente contaminado.

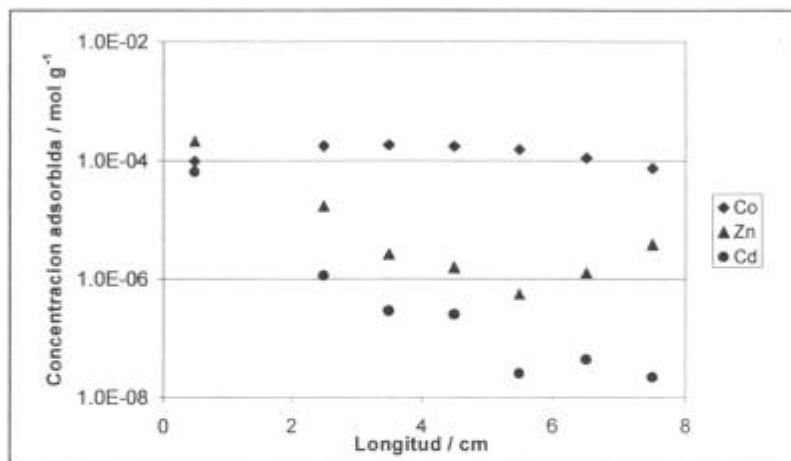


Fig. 12. Perfil de concentraciones de metales en la columna de HAP

El eje de ordenadas en el gráfico de perfiles de concentraciones de la columna de HAP se hizo en escala logarítmica porque la diferencia de concentraciones de un extremo a otro es muy grande. Se agregaron 2 valores de Zn y Cd en el primer centímetro de la columna, estimados a partir del balance de masa del sistema. Se observa que la concentración de Cd y Zn caen exponencialmente según la expresión

$$\frac{C}{C_0} = 10^{n \cdot x} \quad (17)$$

con valores de n de 0,63 y 0,52 respectivamente.

En el extremo inferior de la columna se observa un ligero aumento en la concentración de Zn y Cd cuyo origen no es fácilmente explicable. El mismo podría deberse a que el aumento de la concentración de ión Ca, producto del intercambio en los segmentos anteriores, provoque una precipitación de fosfatos con posibles variaciones de pH y creación de nuevas superficies.

La concentración de Co en el primer segmento de la columna es menor que la de Zn quedando en evidencia que este último lo desplaza. Se mantiene constante en el segundo y tercer segmento indicando que allí la columna está saturada respecto de este ión. Disminuye en el último segmento de la columna hecho que es consistente con la concentración de Co en el efluente al finalizar el experimento ($C/C_0 = 0.25$). Podría apoyar este razonamiento el hecho que en CA, donde el intercambio es del 100 % este efecto aparece en segmentos mas cercanos al inicio de la columna.

La Fig. 13 muestra el perfil de concentraciones de los metales adsorbidos en la columna de CA.

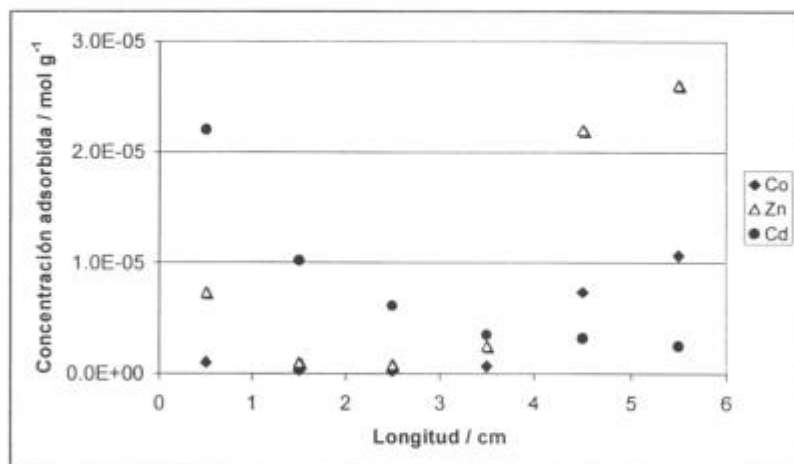


Fig. 13. Perfil de concentraciones de metales en la columna de CA

La afinidad de Cd, Zn y Co por CA puede inferirse de las concentraciones que alcanzan los mismos en el primer segmento de la columna: $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Co}$. La mayor concentración de Zn y Co se encuentra al final de la columna. Este hecho podría explicarse por una insolubilización o reprecipitación de calcita dada por el enriquecimiento del eluyente en Ca producto del intercambio llevado a cabo en los primeros segmentos de la columna (se retuvieron $3,1 \times 10^{-4}$ moles de metales durante el experimento) o a algún cambio local en el pH.

4.4 Concentración de metales en el efluente de la columna

La Fig. 14 muestra la concentración de Co a la salida de la columna de HAP. Es el único metal que se representa pues los otros no fueron detectados en el efluente en el transcurso del experimento.

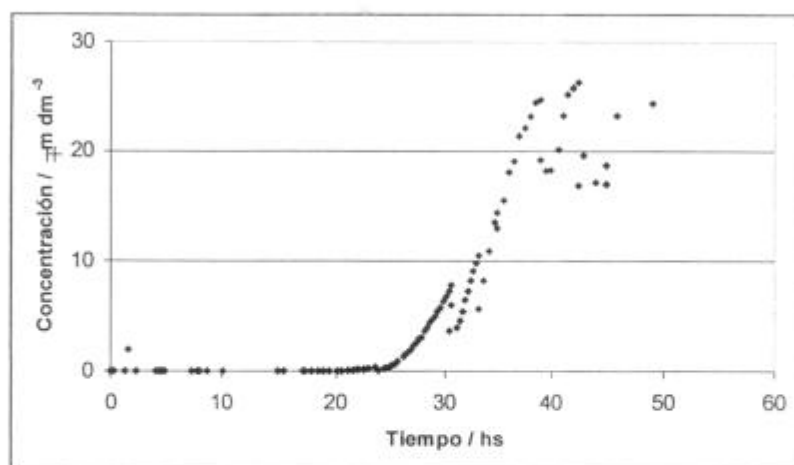


Fig. 14. Concentración de Co en el efluente de la columna de HAP

La concentración de salida de Co alcanza aproximadamente el 25 % de su concentración de entrada al finalizar el experimento.

La **Fig. 15** muestra la concentración de metales en el efluente de la columna de CA. En esta figura se observa que todos los metales fueron detectados en el efluente. Al cabo de 1,5 h comenzó a salir el primer Me (Co), demostrando ser el más móvil. La concentración de Cd, Zn y Co de salida alcanza el 40, 66 y 110 % de la de entrada respectivamente.

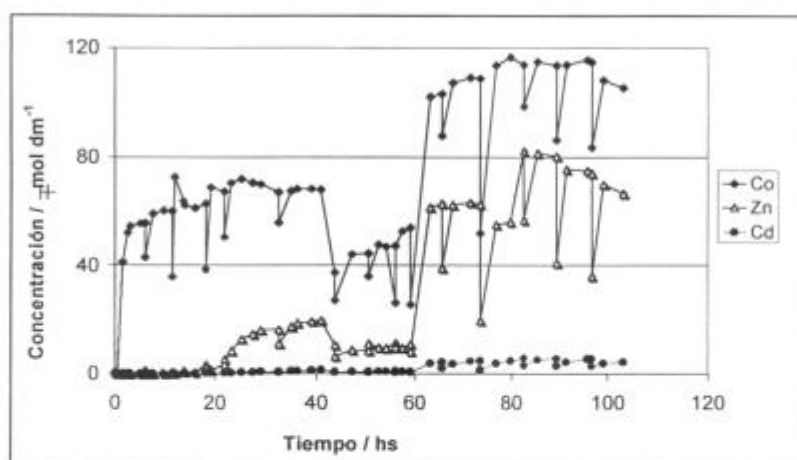


Fig. 15. Concentración de metales en el efluente de la columna de CA

En ambos adsorbentes se ven puntos que caen muy por debajo de la tendencia que marcan la mayoría de las mediciones efectuadas. Éstos coinciden con las paradas en el experimento. La solución al estar en contacto con el adsorbente varias horas se acerca al

equilibrio disminuyendo su concentración siguiendo la cinética de un experimento batch. Después de funcionar algunos minutos, la columna entra en estado estacionario y la curva vuelve a tener la tendencia que tenía antes de la parada. Éste fenómeno se ve también en el Ca medido en el efluente, con la diferencia que su concentración aumenta en las paradas.

La aptitud de los sorbentes para retener metales se ve claramente en las Figuras 14 y 15. En el efluente de HAP no se detectaron metales ($Me < 0,1$ ppb) durante 17 horas (o el equivalente al pasaje de 10,2 L de eluente), momento a partir del cual se registró la salida de Co. En CA se detectó la salida de Co a 1,5 h (0,09 L). Después de 18 horas (0,6 L) comenzó a salir Zn y a las 50 horas (3 L), el Cd. Las concentraciones de salida de Co en CA superaron las de entrada del mismo metal. Este hecho puede atribuirse al desplazamiento de Co por Cd y Zn de sitios que éste ocupaba previamente.

La HAP fue un sorbente más eficiente que la CA aún en condiciones menos ventajosas para la retención de metales ya que en sus experimentos se hizo circular un caudal 10 veces mayor, con lo que la cinética y el transporte de masa del líquido al sólido se vio desfavorecida.

Las concentraciones de Ca medidas en el efluente de CA e HAP permitieron evaluar la cantidad de moles de Ca que salieron de la columna durante los experimentos. Por comparación con el valor teórico (calculado a partir de la concentración de Ca en equilibrio de HAP a pH 8,6 y el volumen de eluente circulado por la columna) se pudo obtener el valor de Ca intercambiado por metales retenidos. Para CA este valor fue de $1,34 \times 10^{-3}$ moles y se encuentra en el orden de Me_{ads} por la columna. Para HAP se determinó un valor de $2,8 \times 10^{-3}$ moles, lo que representa un 49 % del Me_{ads} . La contribución del intercambio iónico a la adsorción aquí determinada es algo mayor que la presentada en la sección 5.2 del Capítulo II (20 %).

5 CONCLUSIONES

- En los experimentos de columnas se debe trabajar con agregados de partículas de HAP (malla 100-350) a fin de minimizar la pérdida de carga de la columna (17 mmHg) y no disminuir significativamente el área reactiva expuesta.
- La permeabilidad (k) determinadas para HAP y calcita fue de $1,88 \cdot 10^{-7}$ y

$3,26 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ respectivamente. El costo de hacer circular un fluido por HAP es menor que en CA.

- El pasaje de Br por las columnas de HAP y CA permitió descartar flujos preferenciales dentro del relleno. Los tiempos de residencia de los metales (t) y los coeficientes de dispersión axial (D_h) corresponden a los del sistema en estudio y no a los reactores de CA e HAP.
- A igualdad de masas, la HAP retiene, en una columna de flujo continuo, mucho más eficientemente los metales Cd, Zn y Co que la CA. Este comportamiento coincide con el observado en los experimentos batch del Capítulo II.
- El aumento de Ca en los efluentes tratados en columnas de HAP y CA, muestra una significativa contribución del mecanismo de intercambio iónico para ambos adsorbentes: en el caso de calcita, el 100 % y en el caso de HAP de hasta un 50 %.
- La columna de HAP utilizada en este trabajo (15 g de sorbente) permitió tratar 30 L de eluente contaminado con $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de Co y Zn y $1 \times 10^{-5} \text{ moles dm}^{-3}$ de Cd obteniéndose un efluente con niveles de metales por debajo de los exigidos para agua para consumo humano, levemente enriquecido en P y Ca.
- La columna de CA utilizada en este trabajo (15 g de sorbente) permitió tratar 0,09, 0,6 y 3 L de un eluente contaminado con $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ de Co y Zn y $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cd obteniéndose un efluente con niveles de metales por debajo de los exigidos para agua para consumo humano, levemente enriquecido en Ca.

6 REFERENCIAS

- [1] PERRY R., GREEN D., "Perry's Chemical Engineers' Handbook" seventh edition, McGraw-Hill, 1999.
- [2] WEBER W., MCGINLEY P., KATZ L., "Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport." Wat. Res. Vol 25, N°5, pp. 499-528, 1991.
- [3] CARBERRY J., "Ingeniería de las Reacciones Químicas y Catalíticas.", Editorial Géminis SRL., Buenos Aires, 1980.

- [4] LEVA, "Chem. Eng.", 56 [5] 115–117 [1949]
- [5] LEVENSPIEL O., "Ingeniería de las reacciones químicas" 2da Edición, Editorial Reverté S.A., 1974.
- [6] SUZUKI T., HATSUSHIKA T., YASUMASA H., "Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-Exchangers.", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1981, 77, 1059-1062.
- [7] SUZUKI T., HATSUSHIKA T., MIYAKE M., "Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-Exchangers. Part 2", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1982, 78, 3605-3611.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

1 CONCLUSIONES GENERALES

- La naturaleza física y química de la HAP favorece su interacción con los metales respecto de calcita. El área superficial por unidad de masa de la HAP es 100 veces mayor que la de CA ($51,8$ y $0,43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). El número de sitios superficiales de reacción Ca^{2+} , PO_4^{3-} y OH^- para HAP es de $1,08 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$, $6,48 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ y $2,16 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ respectivamente. Ca o CO_3^{2-} en CA es $3,6 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$.
- El trabajo con HAP requirió de: 1) una adecuada caracterización superficial del material adsorbente, 2) un adecuado tiempo de equilibración (al menos 10 días) de las suspensiones en agua a fin de alcanzar un estado estacionario, y 3) una adecuada caracterización de la solución (incluyendo los iones mayoritarios Ca y P) para poder cuantificar el grado de disolución incongruente del sistema.
- A $\text{pH} > 8,6$ y $8,2$ (pH_{pzc} para HAP y CA respectivamente) se favorece la adsorción de iones positivos.
- Los valores de Cd, Zn y Co luego del tratamiento aplicado con CA e HAP se ubican por debajo de los niveles guía de calidad de aguas para “consumo humano”, excepción hecha del Cd a valores de $\text{pMe} < 6$. Ambos materiales son aptos para retener metales pesados. Al considerar la capacidad de retención por gramo de material, la HAP muestra mayor eficiencia que la CA.
- La secuencia de afinidad es $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Co}$ para CA y $\text{Cd} > \text{Co} > \text{Zn}$ para HAP en el intervalo estudiado.
- Los mecanismos que describen la adsorción de Cd, Zn y Co sobre CA e HAP son intercambio iónico y un proceso mixto que involucra intercambio iónico y adsorción específica respectivamente.
- El modelo de intercambio iónico de CA predice que aumentará la retención de metales con el aumento de pCa . La dependencia con el pH es indirecta y está dada

por el cambio de solubilidad del sistema: al aumentar el pH, aumenta pCa y por ende la retención de metales.

- El modelo mixto de intercambio iónico de Me por Ca y adsorción específica de Me sobre grupos superficiales $\equiv\text{PO}_4\text{H}^-$ predice que a pH constante la adsorción de metales aumenta con el aumento de pCa y la disminución de pPO_4 . El aumento de pH disminuye la solubilidad de HAP, aumenta pCa y aumenta la adsorción de metales.
- Se pueden emplear estos materiales, adecuadamente empaquetados, en tratamiento de flujo continuo.
- Los ensayos en columna dan resultados muy promisorios para la aplicabilidad de estos materiales naturales a sistemas de purificación de aguas. De las condiciones en que se trabajó se encontró que los mejores resultados se obtienen a pH 8,6.

2 TRABAJO A FUTURO

Un siguiente paso en el estudio de estos materiales es trabajar con una relación menor de suspensión respecto a la solución de metales en los experimentos batch. De esta manera se obtendrían datos de saturación de la superficie.

Para el estudio de los materiales en flujo continuo hay que diseñar una columna más pequeña para la HAP que reduciría los tiempos que lleva cada corrida. La relación entre el volumen muerto y el relleno debe ser menor para obtener el coeficiente de dispersión del relleno con el trazador, sino este queda enmascarado por la dispersión del volumen muerto.

Estos materiales deberían ser probado a una escala intermedia para poder extrapolar su comportamiento a nivel industrial. La CA podría ser usada en el tratamiento primario de un efluente en el caso que la concentración de metales no sea muy elevada. Cuando sea mayor la concentración de metales se podría agregar la hidroxiapatita a la calcita para que retenga mayor cantidad de iones.

Otra posibilidad es utilizar una columna de adsorción de HAP, que tiene la ventaja de retener mayor cantidad de metales en una menor masa que si se hiciera en batch. Esta última opción es muy buena cuando se tienen efluentes concentrados que dificultan la disposición de los lodos que se forman en el proceso. La eficiencia de la

CA en una columna es menor. Además no se puede aplicar el procedimiento expuesto en la sección 4.3. del capítulo III para disminuir la pérdida de carga. Para que fuera eficiente utilizándola de ésta manera habría que lograr un procedimiento para obtener terrones mas grandes y porosos. Lo que permitiría tener un área superficial grande y una pérdida de carga aceptable para un proceso industrial. La **Fig.1** muestra el diagrama de flujo del tratamiento de agua con una columna de HAP en el tratamiento terciario.

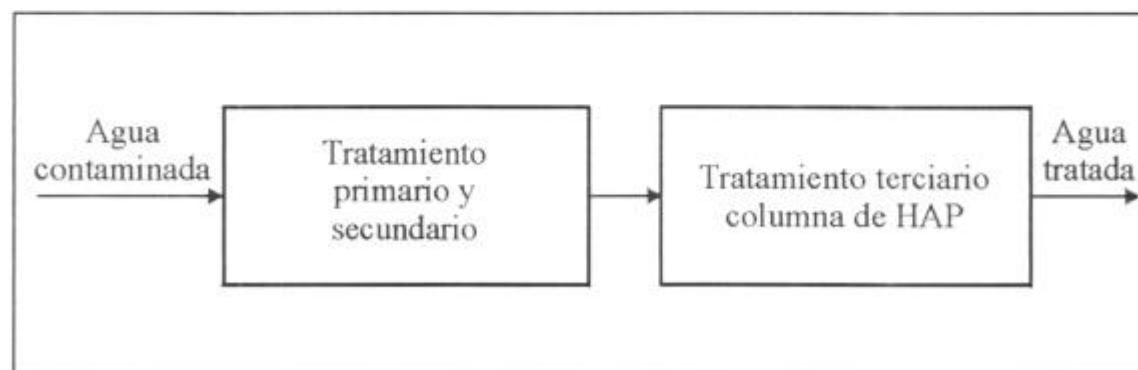


Fig. 1. Diagrama de flujo de la utilización de HAP en el tratamiento terciario de un efluente

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C