

# Cinética y Mecanismos de Adsorción de Plomo (II) Usando Zeolita Gis-NaP Obtenida a Partir de Residuos de Ladrillo

Rodríguez Valdivia, Marcelo<sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup>Universidad Nacional de San Agustín, Facultad de Ing. de Procesos, Escuela de Ing. de Materiales, Arequipa, Perú

**Resumen:** Este artículo reporta los resultados de una investigación efectuada para evaluar la cinética y mecanismos de adsorción de  $Pb^{2+}$  de una zeolita sintética del tipo Gis-NaP, que fue obtenida a partir de residuos de ladrillos y que fue caracterizada mediante diversas técnicas de análisis. El tratamiento de los resultados experimentales mostró que el modelo de pseudo-primer orden ( $R^2 = 0,9983$ ) describe mejor la cinética de adsorción. El mecanismo de adsorción de  $Pb^{2+}$  es mejor explicado por la isoterma de Freundlich que muestra ajuste perfecto ( $R^2 = 0,980$ ). Con un tiempo de contacto de 8 horas, se consigue la saturación del material zeolítico alcanzando una adsorción de 109,8 mg/g de  $Pb^{2+}$ . La máxima capacidad de adsorción 124,4 mg/g (95,1%) se obtuvo para una concentración inicial de 872,0 mg/L. Según los resultados obtenidos, se concluye que la zeolita Gis-NaP tiene una alta eficiencia de remoción de  $Pb^{2+}$  y que se puede aplicar en el tratamiento de efluentes mineros y/o industriales.

**Palabras clave:** zeolita Gis-NaP, cinética de adsorción, isothermas de adsorción, intercambio catiónico, tratamiento hidrotermal

## Kinetics and Adsorption Mechanisms of Lead (II) Using Gis-NaP Zeolite Obtained from Brick Waste

**Abstract:** This article reports the results of an investigation carried out to evaluate the kinetics and adsorption mechanisms of  $Pb^{2+}$ , of a synthetic zeolite of the Gis-NaP type that was obtained from brick residues and that was characterized by various analysis techniques. Treatment of the experimental results showed that the pseudo-first order model ( $R^2 = 0,9983$ ) better describes the adsorption kinetics. The  $Pb^{2+}$  adsorption mechanism is better explained by the Freundlich isotherm which shows perfect fit ( $R^2 = 0,980$ ). With a contact time of 8 hours, the saturation of the zeolitic material is achieved, reaching an adsorption of 109,8 mg/g of  $Pb^{2+}$ . The maximum adsorption capacity 124,4 mg/g (95,1%) was obtained for an initial concentration of 872,0 mg/L. According to the results obtained, it is concluded that the Gis-NaP zeolite has a high removal efficiency of  $Pb^{2+}$  and that it can be applied in the treatment of mining and / or industrial effluents.

**Keywords:** Gis-NaP zeolite, adsorption kinetics, adsorption isotherms, cation exchange, hydrothermal treatment

### 1. INTRODUCCIÓN

El Perú es por excelencia un país minero, y esta actividad económica importante se viene incrementando considerablemente en recientes años debido a ampliaciones de operación y la ejecución de nuevos proyectos. El impacto por contaminación de suelos y aguas se debe principalmente a la presencia de metales pesados originados tanto por el drenaje ácido de la mina como por el agua que se infiltra en la roca estéril en los vertederos de relaves que lixivian los metales pesados que contienen: cobre, mercurio, cadmio, plomo, hierro, etc. Estos elementos se transportan a través de la escorrentía y, en algunos casos; se vuelven a depositar a grandes distancias de la fuente de contaminación. Diversos metales pesados como: mercurio, cromo, cadmio, arsénico,

níquel y plomo, se encuentran entre los contaminantes mineros y/o industriales más peligrosos. Su toxicidad, persistencia y acumulación en los organismos vivos tienen un impacto negativo en el medio ambiente y la salud (Kalak et al., 2019).

El plomo viene a ser uno de los metales pesados más comunes y tóxicos en aguas residuales de la industria y/o mineras. Procesos como la minería, galvanización, metalurgia industrial, fabricación de baterías, pinturas, cerámicas, municiones, tuberías de plomo, etc. liberan ingentes cantidades de este metal pesado al medio ambiente (Ahmad et al., 2017). Es conocido los graves efectos sobre el sistema nervioso, reproductivo y circulatorio, los riñones y el hígado en humanos, principalmente en los niños que son los más susceptibles a la intoxicación. Se han desarrollado diferentes

\*mrodriguezv@unsa.edu.pe

Recibido: 22/09/2021

Aceptado: 21/06/2022

Publicado en línea: 04/08/2022

10.33333/rp.vol50n2.07

CC 4.0

tecnologías para minimizar su presencia en aguas que incluyen la precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa, coagulación, electrodiálisis, ultrafiltración, etc. (Jiménez et al., 2017). Sin embargo, muchas de éstas requieren grandes cantidades de energía en su proceso, lo cual los convierte en ineficientes, y, por otro lado, ninguno es capaz de eliminar su presencia por completo (Ullah et al., 2020). La tecnología de la adsorción mediante zeolita de origen natural o sintético para eliminar metales pesados, resulta ser una alternativa viable de gran interés técnico-científico debido a su selectividad, bajo costo, facilidad de uso, y alta eficiencia de adsorción (incluso cuando estos metales están en baja concentración) (Chisti, 2018). Debido a su pequeño tamaño de poro, la zeolita sintética del tipo Gis-NaP; posee una alta capacidad de intercambio catiónico y adsorción y es usada ampliamente en separación de gases, eliminación de metales pesados, amonio, elementos radiactivos, tratamiento de agua de mar, ablandamiento del agua, suavizante de agua en la industria de los detergentes.

El trabajo de investigación actual propone evaluar la capacidad de adsorción de  $Pb^{2+}$  de un material zeolítico sintético del tipo Gis-NaP obtenido como resultado del tratamiento hidrotermal de residuos de ladrillo con soluciones alcalinas de NaOH.

En una primera etapa, el producto zeolítico obtenido será analizado mediante difracción de rayos X para determinar sus fases cristalográficas presentes, los componentes químicos serán cuantificados empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF), la capacidad de intercambio catiónico (CIC) será medida utilizando el método de doble intercambio catiónico, la identificación morfológica de los cristales formados serán observados por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

En una segunda etapa, se evaluará su capacidad de adsorción en función del tiempo y a concentración variable. Los datos experimentales obtenidos se evaluarán con los modelos cinéticos de Pseudo-primero orden, Pseudo-segundo orden, Evolich y Difusión intrapartícula.

El mecanismo de adsorción será evaluado mediante las isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Tenmkin.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Obtención de zeolita Gis-NaP

La obtención de zeolita sintética se realizó mediante tratamiento hidrotermal de residuos de ladrillo molido con un tamaño de partícula igual a 100 micras bajo las siguientes condiciones experimentales: temperatura de activación de 140°C, tiempo de activación 7 horas, concentración de solución activante 2,0 M NaOH. Según Wang et al. (2017) quienes reportan haber obtenido zeolita NaP utilizando una temperatura superior a 100°C y tiempo prolongado. Para todas las pruebas se mantuvo una relación sólido/líquido de 10,0 g/125,0 mL. El producto sólido obtenido se lavó varias veces con agua destilada y luego se secó por un periodo de 6 horas a 60°C.

### 2.2 Técnicas Experimentales

El análisis de la composición química fue posible empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) S4 Explorer fabricado por Bruker AXS.

Para la identificación de los cristales zeolíticos formados se empleó un difractor de rayos X Siemens D 5000. Para el análisis morfológico, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo Phillips XL-20 de FEI Company de alto vacío provisto con detectores de microanálisis SE y BSE.

El análisis cuantitativo de  $Pb^{2+}$  y  $Na^+$  se realizó utilizando un espectrómetro de adsorción ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) OPTIMA-2100-DV fabricado por Perkin Elmer.

### 2.3 Medición de la Capacidad de Intercambio Catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) fue determinada empleando soluciones de acetato de sodio y acetato de amonio (Bhagwanjee et al., 2011). Una cantidad de material sólido se somete a un doble intercambio, primero con acetato de sodio 1,0N y luego con acetato de amonio 1,0N. La capacidad de intercambio catiónico se determina en base al contenido de  $Na^+$  intercambiado y expresado en meq/100g.

### 2.4 Pruebas de adsorción de $Pb^{2+}$

Las soluciones conteniendo cationes  $Pb^{2+}$  se prepararon a partir de  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$  (99,9%). La cantidad de catión adsorbido por la zeolita se calcula basándose en la diferencia entre el contenido de catión en la solución inicial y final. Durante la realización de las pruebas, se agitaron los recipientes para mejorar el contacto entre la solución y el material de zeolita.

#### 2.4.1 Adsorción en función del tiempo

Se utilizaron recipientes puestos en agitación moderada, que contenían 1 g de zeolita y 150 mL de solución con 1 090 mg/L de  $Pb^{2+}$  (concentración constante) y con un pH de 5,5. La toma de muestras de solución para análisis se llevó a cabo después de que el tiempo de contacto entre el sólido y el líquido fuera de 4, 8, 12 y 24 horas. Una vez completados los tiempos de contacto establecidos, se filtró y se tomaron 100 mL para realizar el análisis de  $Pb^{2+}$ . Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

#### 2.4.2 Adsorción a concentración variable

Evalúa la capacidad de adsorción a altas y bajas concentraciones. En recipientes plásticos de 200 mL de capacidad, se colocaron 150 mL de solución de  $Pb^{2+}$  a concentraciones de 872, 436, 217,97, 109,00, 54,50 mg/L y 1 g de zeolita sintética. El tiempo de contacto se determinó en las pruebas en función del tiempo (8 horas). Al finalizar la prueba, se filtra y se toma 100 mL de solución para analizar contenido de  $Pb^{2+}$ .

## 2.5 Cinética e Isotermas de Adsorción

Los parámetros y constantes de los modelos cinético e isotérmico aplicados se determinan por un método lineal, utilizando los valores de la capacidad de adsorción obtenidos a partir de datos experimentales y calculados mediante modelos Cinéticos: Pseudo-primero orden, Pseudo-segundo orden, Evolich, Difusión intrapartícula. Isotérmicos: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Composición Química Zeolita Gis-NaP

En muestras de zeolita sintética, se realizaron análisis de caracterización química, cristalográfica, capacidad de intercambio y morfológica.

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis químico reportado como óxidos presentes.

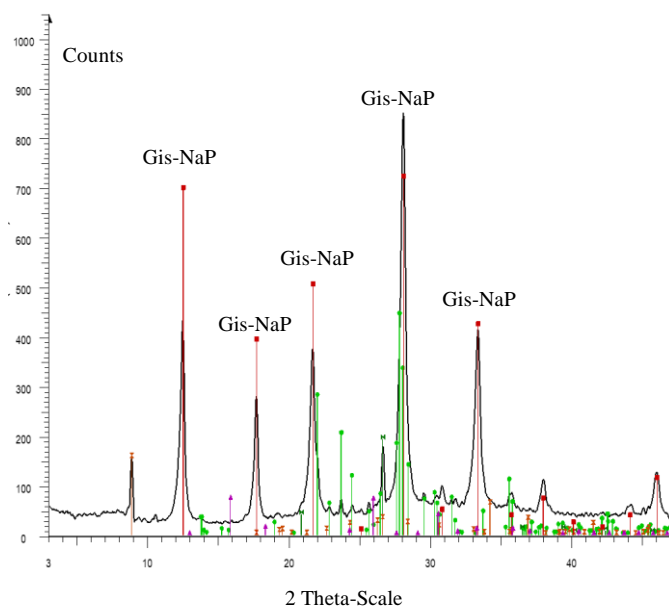
**Tabla 1.** Composición Química-Zeolita Gis-NaP

Elemento	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI
	%	%	%	%	%	%	%
	3,6	25,5	45,8	1,3	2,17	4,4	0,05

En comparación con el análisis del ladrillo molido en sus componentes: Na<sub>2</sub>O = 0,20, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25,49, SiO<sub>2</sub> = 63,89; se hace evidente un enriquecimiento en sodio y una disminución en silicio (Nowak et al., 2021). Un resultado similar en Na<sub>2</sub>O fue reportado por Ferrarini et al. (2016).

### 3.2 Difracción de rayos X

La Figura 1 presenta el espectro de difracción obtenido donde se evidencia picos característicos de formación de zeolita Gis-NaP, y una abundante cristalinidad. Las reflexiones en 2θ se dan a 8,9°, 12,5°, 17,65°, 21,65°, 28,1°, 33,4° y 38,0°. Este resultado coincide con lo obtenido por otros autores (Araujo, et al., 2014) quienes reportan valores de 12,4°, 17,7°, 21,8°, 28,2° y 33,5°.



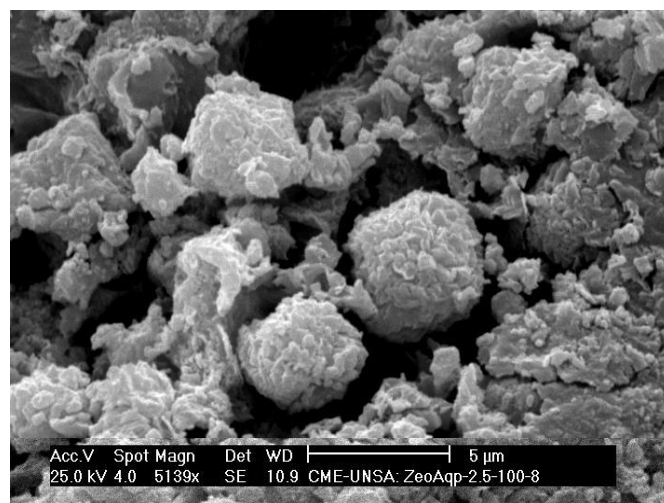
**Figura 1.** Análisis al difractor de rayos X identificando zeolita Gis-NaP (Powder Diffraction File 071-069)

### 3.3 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La CIC está asociada con la cantidad de zeolita formada y la gran cantidad de sitios de intercambio disponibles en la zeolita. El producto obtenido en condiciones de prueba 140°C/2M/7 horas, presentó un valor de 163,50 meq/100g., valor superior a lo reportado para zeolita NaP del tipo Gis por tratamiento hidrotermal de zeolita natural (Utami et al., 2019).

### 3.4 Análisis morfológico por SEM

En la Figura 2, se muestran formaciones de cristales pseudo-esféricos o agregados de cristales con morfología de cactus/repollo de zeolita Gis-NaP (Ali et al., 2015). Se observa también que estas formaciones están constituidas por pequeñas placas con bordes bien definidos producto de una cristalización total.



**Figura 2.** Formaciones pseudo-esféricas de zeolita Gis-NaP

### 3.5 Adsorción de cationes Pb<sup>2+</sup>

En la Tabla 2, se presenta los resultados de la prueba de adsorción de Pb<sup>2+</sup> en función del tiempo.

**Tabla 2.** Adsorción de cationes Pb<sup>2+</sup> con Zeolita Gis-NaP

Tiempo (horas)	Conc. inicial (mg/L)	Conc. final (mg/L)	Pb <sup>2+</sup> inicial (mg)	Pb <sup>2+</sup> final (mg)	Pb <sup>2+</sup> ads. (mg)	Pb <sup>2+</sup> ads. (mg/g)	Pb <sup>2+</sup> ads. (%)
	1 090						
4		421,6	163,5	63,2	100,3	100,3	61,3
8		357,8	163,5	53,7	109,8	109,8	67,2
12		330,8	163,5	50,8	112,7	112,7	69,0
24		338,4	163,5	49,6	113,9	113,9	69,7

Se aprecia claramente que después de 8 horas, la cantidad (mg de Pb<sup>2+</sup> por gramo de zeolita Gis-NaP) de los cationes adsorbidos prácticamente no cambia.

La Tabla 3 muestra los resultados de las pruebas de adsorción de Pb<sup>2+</sup> a concentración variable y a un tiempo de contacto constante de 8 horas.

**Tabla 3.** Adsorción de cationes Pb<sup>2+</sup> con Zeolita Gis-NaP

Prueba	Conc. inicial (mg/L)	Análisis (mg/L)	Pb <sup>2+</sup> inicial (mg)	Pb <sup>2+</sup> final (mg)	Pb <sup>2+</sup> ads. (mg)	Pb <sup>2+</sup> ads. (mg/g)	Pb <sup>2+</sup> ads. (%)
1	872,0	42,40	130,8	6,4	124,4	124,4	95,1
2	436,0	12,3	65,4	1,9	63,6	63,5	97,2
3	217,9	5,9	32,7	0,9	31,9	31,9	97,3
3	109,0	2,9	16,4	0,4	15,9	15,9	97,3
5	54,5	1,4	8,2	0,2	7,9	7,9	97,4

### 3.6 Cinética de Adsorción de cationes Pb<sup>2+</sup>

Para comprender los mecanismos del proceso de adsorción, los datos experimentales obtenidos se evaluaron mediante los modelos cinéticos de Pseudo-primero orden, Pseudo-segundo orden, Evolich y Difusión intrapartícula.

La ecuación de pseudo-primero orden es expresada generalmente por la Ecuación (1):

$$\frac{dt}{q} = k_1 * (q_e - q_t) \tag{1}$$

Donde: q<sub>e</sub> y q<sub>t</sub> son la capacidad de adsorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t en (mg/g), k<sub>1</sub> es la constante de velocidad de pseudo-primero orden, (min<sup>-1</sup>), t es el tiempo de adsorción (min). Linealizando queda según la Ecuación (2):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e + k_1 * t \tag{2}$$

La cinética de pseudo-segundo orden resulta de modificar la ecuación de segundo orden y se puede obtener a partir de la Ecuación (3).

$$q_t = \frac{t}{(k_2 * q_e) * (\frac{t}{q_e})} \tag{3}$$

Linealizando resulta según la Ecuación (4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 * q_e^2)} + \frac{t}{q_e} * t \tag{4}$$

Donde: q<sub>e</sub> y q<sub>t</sub> son la capacidad de adsorción en el equilibrio y a cualquier tiempo t en (mg/g), k<sub>2</sub> es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g/g.min), t es el tiempo de adsorción (min).

El modelo de Evolich ayuda a simular la cinética de adsorción en fase líquida y se puede representar mediante la siguiente Ecuación (5).

$$\frac{dq_t}{dt} = A_B * e^{(b_E * q_t)} \tag{5}$$

Donde: q<sub>t</sub> es la capacidad de adsorción en cualquier tiempo t (mg/g), A<sub>B</sub> y b<sub>E</sub> son los parámetros del modelo. El parámetro A<sub>B</sub> representa la velocidad de adsorción inicial (mg/g.min) y el parámetro b<sub>E</sub> se relaciona con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción (mg/g), t es el tiempo de adsorción (min). Linealizando resulta la Ecuación (6):

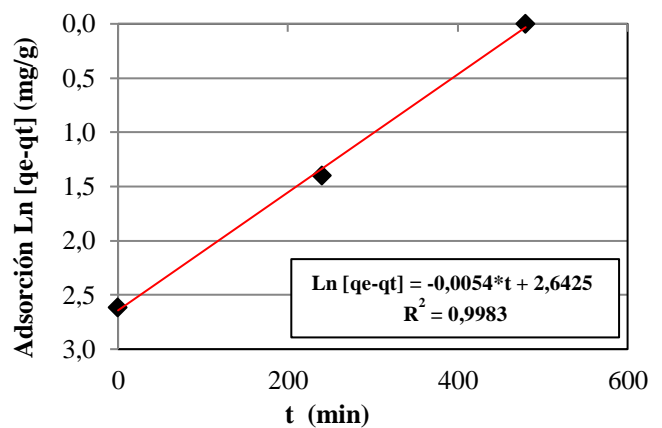
$$q_t = \frac{1}{b_E} * \ln(A_B * b_E) + \frac{1}{b_E} * \ln(t) \tag{6}$$

El modelo de difusión intraparticular se puede representar mediante la siguiente Ecuación (7):

$$q_t = k_{id} * t^{(0.5)} + c \tag{7}$$

Donde: q<sub>t</sub> es la capacidad de adsorción en cualquier tiempo t (mg/g), K<sub>id</sub> es la constante de velocidad de difusión intraparticular (mg/g.min<sup>-1/2</sup>), c es la constante que brinda información sobre el espesor de la capa límite (mg/g), t es el tiempo de adsorción (min).

En la Figura 3, se muestra el gráfico correspondiente al modelo cinético de Pseudo-primero orden.



**Figura 3.** Modelo cinético Pseudo- primer orden

La Tabla 4 presenta los valores de las constantes relacionadas con los modelos cinéticos de adsorción y los respectivos coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) utilizando los valores experimentales en el equilibrio.

**Tabla 4.** Adsorción de cationes  $Pb^{2+}$  con Zeolita Gis-NaP

MODELO CINÉTICO	CONSTANTES	VALOR	R <sup>2</sup>
Pseudo-primero orden	$K_1$ (1/min)	0,012	0,9983
	$q_{cal}$	13,745	
Pseudo-segundo orden	$K_2$ (g/mg*min)	0,001	0,9970
	$q_{em}$ (mg/g)	113,636	
Evolich	$b_E$ (g/mg)	0,132	0,8451
	$Ln(A_B * b_E)$	8,025	
Difusión intraparticular	$K_{id}$ (g/mg.min <sup>-1/2</sup> )	0,525	0,9800
	$c$ (mg/g)	100,750	

Como se muestra en la Figura 3, los datos experimentales se correlacionan perfectamente con el modelo cinético de pseudo-primero orden con un valor de  $R^2 = 0,9983$  describiendo mejor la cinética de adsorción. Para este caso de estudio, la adsorción del  $Pb^{2+}$  sobre la superficie de la zeolita Gis-NaP es muy rápida al principio y alcanza eficiencias de 61,3 y 67,2% en 4 y 8 horas de contacto con una velocidad de 0,012/min. (Tabla 4). Se puede asumir que cada catión de  $Pb^{2+}$  presente en la solución tiene asignado un sitio activo en la superficie de la zeolita sintetizada, y que la transferencia de masa es la etapa que controla el proceso de adsorción; por lo cual la velocidad de adsorción en función del tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración del equilibrio de  $Pb^{2+}$  en solución y la concentración en la superficie de la zeolita (Kobayashi et al., 2020; Sánchez et al., 2018). El modelo pseudo-segundo orden tiene un  $R^2 = 0,9970$  pero su velocidad de adsorción ( $K_2 = 0,001$  g/mg\*min.), es 12 veces menor que la del mecanismo de pseudo-primero orden.

La aplicación del modelo de difusión intraparticular, muestra una linealidad en el proceso de adsorción con un ajuste  $R^2 = 0,9800$ , y un valor de  $c = 100,750$  mg/g; que indica que existe la formación de una película de líquido gruesa que rodea a la zeolita. El  $Pb^{2+}$  difunde lentamente desde el exterior hacia el interior del adsorbente. El análisis del modelo Evolich evidencia un ajuste  $R^2 = 0,8451$  que es todavía una fuerte correlación con los valores experimentales, lo que implica que los sitios de adsorción aumentaron exponencialmente y supone una adsorción multicapa (Ayawei et al., 2017).

### 3.7 Isotermas de Adsorción

La evaluación de las isotermas de adsorción se centra en el análisis de la relación entre la cantidad de  $Pb^{2+}$  adsorbido por la zeolita Gis-NaP y la concentración en el equilibrio a una temperatura constante. Para el presente estudio, se usaron los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin.

La isoterma de Langmuir se puede representar mediante la siguiente Ecuación (8):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (8)$$

Linealizando la expresión (8) se obtiene la siguiente Ecuación (9):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x} * b} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (9)$$

Donde:  $q_e$  es el equilibrio alcanzado del adsorbato en el adsorbente (mg/g),  $q_{m\acute{a}x}$  es la máxima capacidad de adsorción (mg/g),  $C_e$  es la adsorción en equilibrio del adsorbato en solución (mg/L),  $b$  energía relativa de adsorción (L/mg).

La isoterma de Freundlich se representa mediante la Ecuación (10):

$$q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

La isoterma en su forma linealizada queda expresada por la Ecuación (11):

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} * \log(C_e) \quad (11)$$

Donde:  $q_e$  es el equilibrio alcanzado del adsorbato en el adsorbente (mg/g),  $C_e$  es la adsorción en equilibrio del adsorbato en solución (mg/L),  $K_f$  capacidad de adsorción del adsorbente (mg/g),  $n$  es la intensidad de adsorción.

La isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich se expresa mediante la Ecuación (12).

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta * \epsilon^2 \quad (12)$$

Donde:  $q_m$  es la capacidad de adsorción teórica (mg/g),  $\beta$  es la constante del modelo Dubinin-Radushkevich (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>),  $\epsilon$  es el potencial de Polanyi con respecto a la concentración de equilibrio y se calcula mediante la Ecuación (13).

$$\epsilon = RT * \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (13)$$

Donde:  $R$  es la constante universal de los gases (8,314 J/mol/K),  $T$  es la temperatura absoluta (K),  $C_e$  es la adsorción en equilibrio del adsorbato en solución (mg/L).

La Ecuación (14) determina la energía libre  $E$  por molécula de adsorbato, y ayuda a distinguir entre la adsorción física y la química. Si el valor de  $E$  está entre 8 y 16 kJ/mol, la adsorción ocurre como un intercambio de iones y si  $E < 8$  kJ/mol, el proceso de adsorción es físico.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2 * \beta}} \quad (14)$$

La ecuación del modelo de Temkin es expresada mediante la Ecuación (15). La constante  $B$  puede ser determinada por la Ecuación (16):

$$q_e = B * \ln(A_t) + B * \ln(C_e) \quad (15)$$

$$B = \frac{R * T}{b_T} \quad (16)$$

Donde:  $T$  es la temperatura absoluta en grados Kelvin (K),  $R$  es la constante universal de los gases (8,314 J/mol/K),  $A_t$  es la constante de equilibrio de la isoterma de Temkin (L/g),  $b_T$  es la constante de la isoterma de Temkin,  $B$  es la constante

asociada con el calor de adsorción (J/mol) (Hernández Soto del Valle, 2019).

La Figura 4 muestra el gráfico correspondiente al modelo de Freundlich.

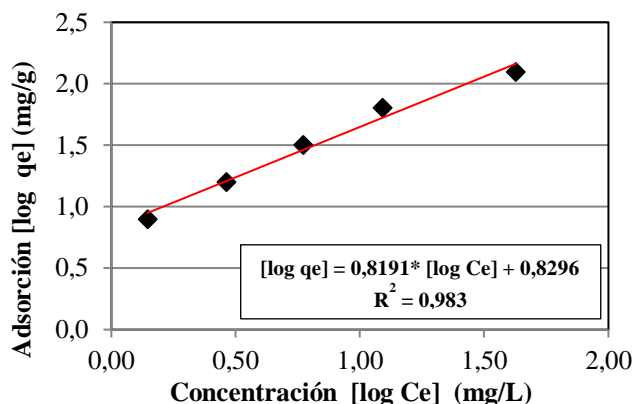


Figura 4. Isoterma de adsorción de Freundlich

En la Figura 4, se puede ver que los datos experimentales están perfectamente correlacionados con la isoterma de Freundlich mostrando un valor de  $R^2 = 0,983$ . Es posible afirmar que la superficie de la zeolita sintética Gis-NaP presenta una superficie heterogénea y que posee sitios de adsorción con distintas afinidades. Primero, se ocuparán las posiciones de mayor afinidad y luego lo harán las restantes generando la formación de una multicapa (Abatal et al., 2019). Su capacidad máxima de adsorción, considerando su superficie heterogénea; es de 124,4 mg/g cuando se tiene una concentración en el equilibrio de 42,4 mg/L de  $Pb^{2+}$ .

La Tabla 5 presenta los valores de las constantes relativas a las isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin; con los respectivos coeficientes de correlación ( $R^2$ ) para los valores experimentales en el equilibrio.

La Tabla 5 muestra que el valor obtenido de  $1/n = 0,82$  se encuentra entre 0 y 1, indicando que existe una buena capacidad de adsorción de la zeolita Gis-NaP para el catión  $Pb^{2+}$ . La relación entre el exponente de Freundlich ( $1/n = 0,82$ ) y el factor de separación de Langmuir  $RL = 0,0004$  y  $0,00005$ , para las concentraciones iniciales de 54,5 y 872,0 mg/L de  $Pb^{2+}$  respectivamente, confirman la existencia de una buena afinidad y una naturaleza de adsorción favorable para  $Pb^{2+}$  (Zhang et al., 2020).

Tabla 5. Valores de parámetros de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkevich y Temkin y sus correspondientes coeficientes de correlación ( $R^2$ )

ISOTERMA	CONSTANTES	VALOR	$R^2$
Langmuir	$K_L$ (L/mg)	41,00	0,971
	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	6,09	
Freundlich	$K_f$ (mg/g)	6,69	0,983
	$1/n$	0,82	
	$n$	1,22	
Dubinin- Radushkevich	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	0,03	0,865
	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g)	12,08	
	$E$ (kJ/mol)	4,05	
Temkin	$At$ (L/g)	0,61	0,941
	$b_T$	69,62	

El coeficiente de correlación correspondiente a la isoterma de Temkin  $R^2 = 0,941$ , indica que la distribución de energía de unión entre la zeolita y los cationes  $Pb^{2+}$  no es constante (Manzoor et al., 2019). La evaluación del comportamiento termodinámico del proceso de adsorción mediante la isoterma de Dubinin-Radushkevich revela un valor de  $E = 4,05$  kJ/mol, indicando que el mecanismo de adsorción es por fisiorción (Lee et al., 2021). Para el caso del catión examinado, la adsorción es influenciada por su densidad de carga, su energía de hidratación y su radio iónico. Dado que el  $Pb^{2+}$  posee un radio iónico hidratado pequeño, ingresa fácilmente en los poros de la zeolita y alcanza los sitios intercambiables disponibles.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo, la zeolita Gis-NaP obtenida por tratamiento hidrotermal de residuos de ladrillo con soluciones de NaOH, fue identificada físico-químicamente. La adsorción del material zeolítico por el catión  $Pb^{2+}$  es del orden de 124,4 mg/g (95,1%) para una concentración inicial de 872,0 mg/L, y de 7,9 mg/g (97,4%) para una concentración inicial de 54,5 mg/L. De acuerdo al análisis de los valores experimentales, el modelo de Pseudo-primer orden ( $R^2 = 0,9983$ ) describe mejor la cinética de adsorción. La velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre las concentraciones de  $Pb^{2+}$  en solución y en la superficie de la zeolita.

El análisis de las isotermas de adsorción pone en evidencia que los resultados se ajustan perfectamente con la isoterma de Freundlich ( $R^2 = 0,983$ ). Por tanto, se puede considerar que esta isoterma es la que gobierna el proceso de adsorción de  $Pb^{2+}$  en la zeolita Gis-NaP. Los sitios activos de la zeolita Gis-NaP son energéticamente heterogéneos y presentan diferentes afinidades. La adsorción se inicia en los sitios activos con mayor afinidad y son ocupados por el catión  $Pb^{2+}$  formando una capa. Sin embargo, los sitios libres restantes interactúan con el  $Pb^{2+}$  por medio de fuerzas de wander walls y dan lugar a la formación de otras capas (multicapas). El valor de la constante  $1/n$  de 0,82, indica un proceso de adsorción favorable de  $Pb^{2+}$  en la superficie de la zeolita Gis-NaP.

## REFERENCIAS

- Abatal, M., Córdova, A., Olguín, M.T., Vázquez-Alva, A., Vargas, J., Anguebes, F., & Vallejos, G.G. (2019). Sorption of Pb(II) from Aqueous Solutions by Acid-Modified Clinoptilolite-Rich Tuffs with Different Si/Al Ratios. *Applied Sciences*, 9(2415), 1-17. <https://doi.org/10.3390/app9122415>
- Ahmad, R., & Haseeb, S. (2017). Adsorption of Pb(II) on Mentha piperita carbon (MTC) in single and quaternary systems. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S412-S421. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.09.013>
- Ali, I., El-Sheikhz, M., Salama, T.M., Bakr, F., & Fodial, M.H. (2015). Controllable synthesis of NaP zeolite and its application in calcium adsorption. *Science China Materials*, 58(8), 621-633. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0075-9>
- Araujo, E., Bastos, Ch., Ferreira da Rocha, C., Simoes, A., Valenzuela-Díaz, F., & Freitas Neves, R. (2014). Synthesis and Characterization of Zeolite NaP Using Kaolin Waste as a Source of Silicon and Aluminum. *Materials Research*, 17(1), 174-179. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000035>
- Ayawei, N., Newton, A., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Bhagwanjee, J., & Singh, D. N., (2011). A Review on Synthesis, Characterization and Industrial Applications of Flyash Zeolites, *Journal of Materials Education*, 33, 65 – 132. Obtenido de: [https://www.academia.edu/21659710/A\\_REVIEW\\_ON\\_SYNTHESIS\\_CHARACTERIZATION\\_AND INDUSTRIAL\\_APPLICATIONS\\_OF\\_FLYASH\\_ZEOLITES](https://www.academia.edu/21659710/A_REVIEW_ON_SYNTHESIS_CHARACTERIZATION_AND INDUSTRIAL_APPLICATIONS_OF_FLYASH_ZEOLITES)
- Chisti, H.T.N. (2018). Heavy metal sequestration from contaminated water: A review. *Journal of Materials Environmental Sciences*, 9(8), 2345-2355. Obtenido de: <http://www.jmaterenvironsci.com>
- Ferrarini, S., Cardoso, A., Paprocki, A., & Pires, M., (2016). Integrated Synthesis of Zeolites Using Coal Fly Ash: Element Distribution in the Products, Washing Waters and Effluent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27(11), 2034-2045. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20160093>
- Hernández Soto del Valle, J.E. (2019). *Programación en Excel para el análisis de ensayos experimentales de biosorción de contaminantes en medio acuoso*. Santa Clara, Cuba.
- Jiménez, I., Rondón, W., Rojas de Astudillo, L., Rojas de Gásque, B., Prin, J.L., Freire, D., Díaz, Y., Pino, K., & González O. (2017). Síntesis de Carbón activado a partir de Epicarpio de *Attalea macrolepis* y su aplicación en la Remoción de Pb<sup>2+</sup> en soluciones acuosas. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33(2), 303-316. <https://doi.org/10.20937/rica.2017.33.02.11>
- Kalak, T., & Cierpiszewski, R. (2019). Comparative studies on the adsorption of Pb(II) ions by fly ash and slag obtained from CFBC technology. *Polish Journal of Chemical Technology*, 21(4), 72-81. <https://doi.org/10.2478/pjct-2019-0042>
- Kobayashi, Y., Ogata, F., Saenjum, Ch., Nakamura, T., & Kawasaki, N. (2020). Removal of Pb<sup>2+</sup> from Aqueous Solutions Using K-Tipe Zeolite Synthesized from Coal Fly-Ash. *Water*, 12, 1-12. <https://doi.org/10.3390/w12092375>
- Lee, M.G., Kam, S.K., & Lee, Ch. H. (2021). Kinetic and isothermal adsorption properties of strontium and cesium ions by zeolitic materials synthesized from Jeju volcanic rocks. *Environmental Engineering Research*, 26(2), 1-8. <https://doi.org/10.4491/eer.2020.127>
- Manzoor, K., Ahmad, M., Ahmad, S., & Ikram, S. (2019). Removal of Pb(II) and Cd(II) from wastewater using arginine cross-linked chitosan-carboxymethyl cellulose beads as green adsorbent. *RSC Advances*, 9, 7890-7902. <https://doi.org/10.1039/C9RA90094B>
- Nowak, P., Muir, B., Solinska, A., Franus, M., & Bajda, T. (2021). Synthesis and Characterization of Zeolites Produced from Low-Quality Coal Fly Ash and Wet Flue Gas Desulphurization Wastewater. *Materials*, 14(1558), 2-16. <https://doi.org/10.3390/ma14061558>
- Sánchez, R., Padilla, I., López, S., & López-Delgado, A. (2018). Al-Waste-Based Zeolite Adsorbent Used for the Removal of Ammonium from Aqueous Solutions. *International Journal Chemical Engineering*, 2018, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2018/1256197>
- Ullah, M., Nazir, R., Khan, M., Khan, W., Shah, M., Afridi, S., & Zada, A. (2020). The effective removal of heavy metals from water by activated carbon adsorbents of Albizia lebeck and Melia azedarach seed shells. *Soil and Water Research*, 15(1), 30-37. <https://doi.org/10.17221/212/2018-SWR>
- Utami, A., Sugiarti, S., & Sugita, P. (2019). Synthesis of NaP1 and Faujasite Zeolite from Natural Zeolite of Ende-NTT as Lead (Pb(II) Adsorbent. *Rasayan Journal of Chemistry*, 12(2), 650-658. <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2019.1222056>
- Wang, J., Chen, Y., Wu, J., & Xingron, L. (2017). Controllable preparation of Zeolite P1 from metakaolin-based Geopolymers via Hydrothermal method. *Clays and Clay Minerals*, 65(1), 42-51. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.064048>
- Zhang, M., Yin, Q., Ji, X., Wang, F., Gao, X., & Zhao, M. (2020). High and fast adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by a waste biomass based hydrogel. *Scientific Reports*, 10(3285), 1-13. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60160-w>

## BIOGRAFÍA



**Marcelo Rodríguez V.**, Ing. Metalurgista, Magister en Ciencia de los Materiales, Doctor en Geoingeniería y Tecnologías Ambientales, Doctor en Ciencias y Tecnologías Medioambientales. Profesor Titular Principal de la Escuela Profesional de Ing. de Materiales. Integrante del Centro de Microscopía Electrónica UNSA. Jefe de Proyectos de

implementación de Laboratorio para investigación básica y aplicada. Publicaciones: Conversión Termoquímica y Análisis Microestructural de Briquetas Auto-reductoras, Síntesis de zeolita Linde F, mediante Tratamiento Alcalino con Potasa Caústica a partir de Roca de Origen Volcánico, Evaluación de la Capacidad de Intercambio Catiónico de Zeolita Natural o Zeolita Intercambiada con Sodio de formaciones Ignimbríticas.

