Características superficiales de un vidrio volcánico cubano y remoción de Cu^{2+} desde disoluciones acuosas

A. Blanco Flores [1], G. Autie Castro [2], D. Rodríguez Montes de Oca [3] S. Ricardo Paez[3], R. López Cordero [4] y M. Autie Pérez [1, 2*]

[1] Centro de Ingeniería de Procesos. Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echevarria". MES. Habana Cuba.
[2] Instituto de Materiales y Reactivos. Universidad de la Habana. Cuba.
[3] Laboratorio Central de Minerales. MINBAS. Habana. Cuba.
[4] Centro de Investigaciones del Petróleo. MINBAS. Habana. Cuba.

Surface characteristic of a cuban volcanic glass and Cu^{2+} remotion from aqueous solutions

Abstract

The Chemical and phases composition were determained in a cuban volcanic glass with the use of different analytical techniques. The adsorption isotherm of nitrogen at 77 K was correlated with the BET, Langmuir and Dubinin ecuations. These three models combined with mercury porosimetry showed that the mineral is essencially a mesoporous-macroporous material.

Volcanic glass samples activated by 0.0M, 0.2M, 0.4M and 0.6M concentrations of H_2SO_4 solutions were studied as adsorbents for the removal of Cu^{2+} from aqueous solutions of $CuCl_2$ in the concentration rage of 10^{-2} -0,8 mol l^{-1}. It has been found that the amount of Cu^{2+} adsorbed increased with increased concentratión of $CuCl_2$ solutions, whereas it decreased as the acid concentration of activation solution increased. The experimental adsorption isotherms showed good correlations with the Langmuir model, and the Langmuir parameters were found from its linearized adsorption isotherm. The adsorption values showed that this volcanic glass have a hight surface concentration of OH groups, and for these razon it can remove appreciables cuantities of Cu^{2+} from aqueous solutions.

Key words: Volcanic glass, Surface characteristic, Cu^{2+} adsorption, Langmuir model.

Resumen

Mediante el uso de diferentes técnicas analíticas se determinaron la composición química y de fases de un vidrio volcánico cubano. La isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K se ajustó con las ecuaciones de los modelos de BET, Langmuir y Dubinin. Esos tres modelos combinados con la porosimetría de mercurio, mostraron que el mineral es fundamentalmente un material meso-macroporoso.

Muestras de vidrio volcánico activadas con disoluciones de concentraciones 0.0M, 0.2M, 0.4M y 0.6M de H_2SO_4 fueron estudiadas como adsorbentes para la remoción de Cu^{2+} en disoluciones acuosas en el intervalo de concentraciones 10^{-2} -0.8 mol l^{-1}. Se encontró que la cantidad de Cu^{2+} adsorbida aumentó con el incremento de la concentración de la disolución de Cu^{2+}, en cambio al aumentar la concentración de la disolución del tratamiento ácido la adsorción disminuyó.

Las isotermas de adsorción experimentales de Cu^{2+} mostraron buena correlación con el modelo de Langmuir a partir de cuya ecuación en forma lineal se obtuvieron los parámetros correspondientes. Los resultados de adsorción mostraron que este vidrio volcánico posee una alta población de grupos OH superficiales debido a lo cual puede remover cantidades apreciables de Cu^{2+} de disoluciones acuosas.

Palabras clave: vidrio volcánico, remoción de Cu^{2+}, isoterma de Langmuir, porosidad de mercurio

Introducción

*Autor de correspondencia
Email: autie@imre.oc.uh.cu; aautie@gmail.com

Entre los recursos naturales más importantes de cualquier país se encuentran los yacimientos de minerales, tanto metálicos como no metálicos. Referente a estos últimos Cuba cuenta con yacimientos de bentonita, caolinita, paligorskita, zeolitas, vidrio volcánico etc. De esos minerales posiblemente los más estudiados y caracterizados tanto en sus estados naturales como modificados han sido las zeolitas (Autie-Castro *et al.*, 2008, Martínez *et al.*, 2007, Moreno-Tost *et al.*, 2005, Moreno-Tost *et al.*, 2004, Autie-Pérez *et al.*, 2004, Autie-Pérez *et al.*, 2003, Hernández-Ruíz *et al.* 2001, Autie-Perez y de las Pozas, 2001, de las Pozas *et al.*, 1998). De los otros minerales no metálicos cubanos, el vidrio volcánico al parecer ha sido menos estudiado. Incluso a nivel internacional son escasos los trabajos de caracterización de este material cuyo mayor volumen se dedica a la industria del cemento, otra parte se dedica a la cerámica y otra a la fabricación de elementos prefabricados. Uno de los grupos de investigaciones que más ha estudiado las características y aplicaciones de minerales no metálicos es el de la Universidad de Balikesir de Turquía. Entre esos minerales se encuentra el vidrio volcánico (también conocido como toba o perlita), cuyos yacimientos de Turquía, según Dogan *et al.* (Alkan y Dogan 2001), constituyen las mayores reservas mundiales. Entre los estudios realizados por esos investigadores se encuentran: 1.-la remoción de iones de cobre con caolinita (Alkan *et al.* 2008); 2.-la determinación del potencial Zeta en vidrio volcánico con y sin tratamiento térmico (Alkan, Demirbas y Dogan 2005); 3.-la eliminación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas con vidrio volcánico(Alkan *et al.* 2005); 4.-remoción de cobre de disoluciones acuosa con vidrio volcánico (Alkan y Dogan 2001); 5.-estudio de suspensiones de vidrio volcánico por valoraciones superficiales (Alkan y Dogan 1998); 6.-Propiedades superficiales del vidrio volcánico con polivinylimidasol adsorbido (Dogan *et al.* 2006); 7.-estudio de la cinética y de los mecanismos de adsorción de azul de metileno en vidrio volcánico (Dogan *et al.* 2004); 8.-estudio de la remoción de violeta de metilo con vidrio volcánico (Dogan y Alkan 2002); 9.- estudio de la cinética de adsorción del violeta de metilo en vidrio volcánico (Dogan y Alkan 2002); 10.- estudio de las propiedades electrocinéticas del vidrio volcánico (Dogan, Alkan y Fakir, 1997). De esta relación se puede apreciar que el grupo de Turquía se ha interesado mucho en el estudio de su vidrio volcánico.

Es conocido que las características de los minerales pueden variar en los diferentes países y dentro de un mismo país pueden variar según el yacimiento por lo que se hace necesario una caracterización adecuada de cada material para su utilización en los diferentes procesos.

El objetivo del presente trabajo fue obtener información sobre algunas características superficiales del vidrio volcánico cubano, ya que como cualquier producto natural resulta ser un material complejo, con características dependientes: de la composición química, estabilidad térmica, superficie específica, estructura, porosidad, etc. También se evaluó la capacidad del mineral, modificado con y sin tratamiento ácido, en la remoción de Cu^{2+} desde disoluciones acuosas. Este es el primero de una serie de trabajos donde se evalúan las posibilidades de utilizar este recurso natural no renovable en la conservación del medio ambiente.

Material y Métodos

El mineral estudiado fue un vidrio volcánico Tipo Tecnológico I procedente del yacimiento Ají de la Caldera de la provincia Guantánamo.

La caracterización general del mineral se realizó mediante una serie de técnicas analíticas establecidas en el laboratorio para esos fines y que comprenden:

Análisis granulométrico.

Análisis Químico con un Espectrómetro de absorción atómica SP-1900.

Difracción de Rayos X con un Difractómetro DROM-3M con radiación K_α del Cu filtrada.

Análisis Térmico de Fases con un Derivatógrafo MOM/1500 Q.

Espectroscopia IR con un Espectroregistrador SPECOR-M-80 de doble haz.

Información más detallada de estos resultados (algunos de cuyos datos serán utilizados en este trabajo) se encuentra en la información complementaria enviada con este artículo (Rodríguez-Montes de Oca, 1990).

El sólido se molió y tamizó para seleccionar las fracciones <0.1; 0.1-0.25 y 0.25-0.5mm con las que se realizaron los experimentos de estudios

superficiales. Las tres fracciones se lavaron con agua destilada varias veces a temperatura ambiente con agitación continua durante 24 horas. Posteriormente se filtraron y los sólidos se secaron en estufa a 383 K durante toda la noche. Para la adsorción de N_2 a 77 K y la adsorción de Cu^{2+} a partir de disoluciones acuosas se seleccionó la fracción menor que 0.1 mm (F1), mientras que las mediciones de porosimetría se le realizaron a las tres fracciones.

La isoterma de adsorción de N_2 a 77 K y la curva de acumulación del volumen de poros en función del diámetro de poros por el método de Barrett Joyner y Halenda (BJH), (Lowell y Shields, 1984) se determinaron en un equipo de adsorción de gases Micromeritics ASAP 2020. Las curvas de intrusión de mercurio se obtuvieron en un porosímetro Sortomatic Carlo Erba modelo 1800 que posibilitó calcular los volúmenes introducidos en los poros con radios entre 7500 y 9.4 nm (D_p 15000-18.8 nm), permitiendo determinar parte de la meso y macroporosidad del mineral según la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, 1985). Para estudiar las características superficiales del sólido las isotermas experimentales se ajustaron con los modelos de Langmuir, BET, y Dubinin. El modelo de Langmuir es útil para el estudio de la quimisorción y la adsorción física en monocapa (Guerásimov Ia. *et al.*, 1971), el de BET para el estudio de la adsorción en multicapa (Brunauer *et al.*, 1938) y el de Dubinin para la adsorción en microporos (Dubinin *et al.*, 1947; Bering *et al.*, 1966). Los fundamentos de estas teorías están ampliamente difundidos en la literatura (Martín-Martínez, 1990).

Para el tratamiento ácido de la fracción menor que 0,1 mm se prepararon disoluciones de 0.2; 0.4 y 0.6 mol l^{-1} de H_2SO_4 que se mezclaron con el VV en una relación de 10 ml g^{-1} y se agitaron durante 4 horas a 298 K. Después de tratadas las muestras se lavaron hasta la eliminación de sulfatos y se secaron toda la noche en estufa a 383 K.

Para las determinaciones de adsorción de Cu^{2+} se preparó una disolución madre de concentración 1 mol l^{-1} de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, puro para análisis de la Merck, a partir de la cual se obtuvieron, por diluciones sucesivas, las restantes disoluciones en el intervalo de concentraciones de 10^{-2}-$8 \cdot 10^{-1}$ mol l^{-1}. Las curvas de calibración se obtuvieron midiendo las absorbancias de las disoluciones para una longitud de onda de 600 nm con un espectrofotómetro UV Visible Shimadzu UV mini-1240 para el rango de concentraciones de las disoluciones preparadas previamente. Se graficaron las concentraciones del metal estudiado en función de las absorbancias C = F(Abs). Se obtuvieron las ecuaciones correspondientes y a partir de ellas se realizaron los cálculos para obtener las cantidades de metal adsorbidas por la fracción del material estudiada.

Las isotermas experimentales de adsorción de Cu^{2+} se obtuvieron poniendo en contacto 10 ml de disolución con 0.1 g de adsorbente de la fracción estudiada, en cada caso la mezcla material-solución se agitó durante 4h después de lo cual se filtró. Al extracto obtenido se le midió la absorbancia y a partir de la ecuación de la curva de calibración correspondiente se determinaron las cantidades adsorbidas por unidad de masa N_s de adsorbente (adsorción específica), en mol g^{-1}, mediante la expresión:

$$(C_i - C_e)\, V_{ext}\, m^{-1} = N_a\, m^{-1} = N_s \quad (1)$$

Donde C_i es la concentración inicial del metal de la disolución que se puso en contacto con el adsorbente, C_e es la concentración de equilibrio del metal en el extracto obtenido después de la adsorción, V_{ext} es el volumen del líquido extraído después de la adsorción, N_a es la cantidad de metal adsorbido por el sólido y m es la masa de adsorbente utilizada. Los resultados experimentales se graficaron en la forma N_s vs. C_e con lo que se obtuvo cada isoterma experimental en forma gráfica, a la que se le aplicó el modelo de Langmuir. Este modelo propuesto por Langmuir mediante un enfoque cinético de la adsorción de gases, se basa en la concepción de sitios activos superficiales homogéneos en la quimiosorción, o en la formación de una capa monomolecular en la fisisorción. Su ecuación fundamental (Martín-Martínez, 1990) para la adsorción de gases es:

$$N_a = K\, P_e\, N_m / 1 + K\, P_e \quad (2)$$

donde N_a es la cantidad adsorbida en cada punto experimental, P_e es la presión de equilibrio en ese punto, N_m es la capacidad de la monocapa (o sea, la cantidad de moles necesarios para cubrir la superficie con una capa compacta del espesor de una molécula) y K es la constante de Langmuir que está relacionada con la energía de las interacciones

adsorbato-adsorbente (Guerásimov Ia. *et al.*, 1971). Expresada en la forma (Guerásimov Ia. *et al.*, 1971, Brunauer *et al.*, 1938, Dubinin *et al.*, 1947, Bering *et al.*, 1966, Martín-Martínez, 1990)

$$P_e / N_a = 1 / KN_m + P_e / N_m \quad (3)$$

al representarse gráficamente debe dar una recta si el modelo es aplicable. Este modelo generalmente se cumple en las isotermas Tipo I de la adsorción de gases cuyas gráficas se caracterizan por un aumento brusco de la cantidad adsorbida al aumentar la presión. Después la curva se acuesta, la cantidad adsorbida varía poco al aumentar la presión y posteriormente se mantiene casi paralela al eje de las presiones. El valor de la adsorción en la meseta se corresponde con el valor de la cantidad adsorbida al completarse la monocapa. Esto también es aplicable en muchos casos de adsorción de un componente a partir de disoluciones y entonces toma la forma:

$$C_e / N_a = 1 / KN_m + C_e / N_m \quad (4)$$

donde la concentración de equilibrio C_e en (4) toma el lugar de la P_e en (3).

Resultados y discusión

Composición química y de fases.

El análisis químico del mineral mostró que su composición es parecida a la zeolita natural cubana mordenita (Roque *et al.*, 1983) procedente del yacimiento Palmarito, que está cercano al lugar de procedencia del vidrio estudiado. Esto se corresponde con el hecho de que el vidrio volcánico es el material a partir del cual, en determinadas condiciones hidrotermales, se originan las zeolitas. Además de la presencia predominante del silicio y el aluminio aparecen metales alcalinos y alcalinos térreos y hierro, en menor cantidad también hay titanio, fósforo y azufre (Tabla 1). La composición de fases mostró que la muestra tenía un contenido 82 %, de VV (más del 70 %), 15 % de montmorilonita y 3% de otros minerales (Rodríguez-Montes de Oca, 1990), por lo que se puede considerar como monomineral según la clasificación de Tsitsishisvili (Tsitsishisvili *et al*., 1985)

Adsorción de nitrógeno.

Tabla 1.- Composición química del vidrio volcánico.

Óxido	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	P_2O_5	SO
%	70	11.8	3.1	1.8	1.4	1.0	2.2	0.5	0.1	<0.3

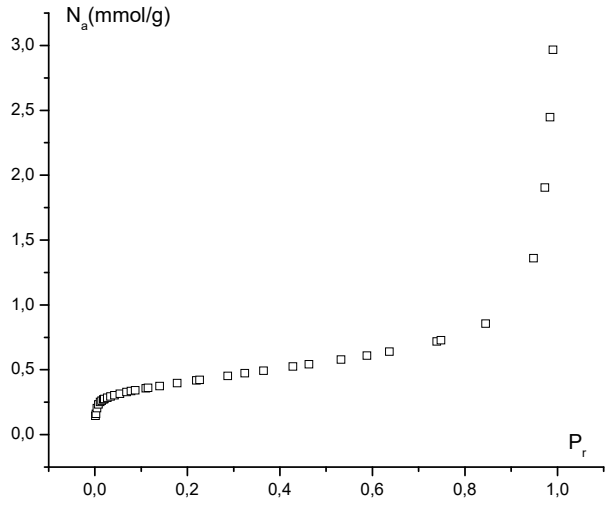


Figura 1. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K en vidrio volcánico.

La isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K (Figura 1) fue del Tipo II de la clasificación de la IUPAC (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006) que presentó una subida asintótica respecto a la línea P_r = 1 en la rama de adsorción lo que indicó que el ángulo de mojadura con la capa previamente adsorbida fue cero (Lowell y Shields, 1984). Al representar la rama de adsorción en coordenadas de BET se obtuvo una línea recta para Pr < 0.35, que es un intervalo típico de cumplimiento del modelo (Figura 2). Los valores de la capacidad de la monocapa, y el área superficial obtenidos a partir de esa recta fueron 0.31 mmol g^{-1} y 32 m^2 g^{-1} respectivamente (Tabla 2). La curva de acumulación de volúmenes de poros (obtenida a partir de la isoterma), mostró que el volumen total experimental fue de 0.085cm^3 g^{-1} con aproximadamente un 50% correspondiente a poros con diámetros superiores a 50nm (macroporos) y el otro 50% correspondiente a diámetros inferiores a 50 nm (mesoporos) (Figura 3). Es de destacar que aunque estos valores de superficie y volúmenes de poros son pequeños en comparación con los de otros adsorbentes como carbones activados, zeolitas o alúminas, para este tipo de material en específico resultan altas. Por ejemplo los valores de superficie especifica (S_e) para el vidrio volcánico de Turquía publicados por Alkan y Dogan, mostraron que tanto en su estado natural como modificado no son mayores que 2.5 m^2 g^{-1}, es decir menos de la décima parte del nuestro (Alkan *et al*., 2005 y Alkan y Dogan, 2001). Aunque estos autores no publicaron datos sobre la porosidad ni composición de fases del material estudiados por ellos, es de suponer que con esos valores de S_e el volumen de poros sea muy pequeño, que las impurezas sean pocas y por tanto la pureza sea grande. Se deduce entonces que los valores relativamente altos de superficie específica, meso y

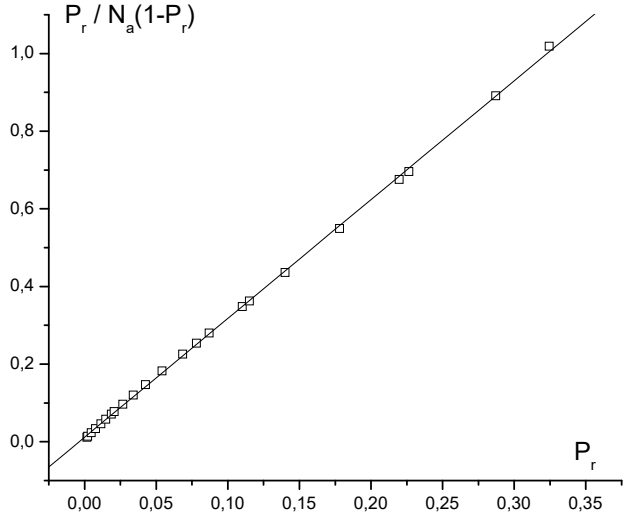


Figura 2. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K en vidrio volcánico en coordenadas de BET.

Tabla 2. Valores de los parámetros de los diferentes modelos aplicados a la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K.

Modelo	N_m (mmol g^{-1})	S_{BET}; S_{LAN}; S_D (m^2 g^{-1})
BET	0.33	32
Langmuir	0.36	35
Dubinin	0.39	38

macro porosidad del vidrio volcánico cubano deben estar relacionados en gran medida con la presencia de la montmorilonita y los otros minerales acompañantes, y por los procesos de formación, de aglutinamiento y compactación experimentados durante su estancia en el yacimiento.

Por último, el volumen de microporos (poros con D_p<1,4nm) en este material (Figuras 3 y 1) fue aproximadamente 0.003cm^3 g^{-1} (aproximadamente un 3.5% del total), aunque se deben tener en cuenta los conocidos problemas de restricción de la difusión del N_2 en los poros estrechos de los adsorbentes a 77 K (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

Al representar la isoterma experimental en coordenadas de Langmuir la misma mostró dos zonas (Figura 4) que se pudieron ajustar a líneas rectas con R>0.997. La primera zona se extendió hasta Pr =11.6 kPa y la segunda desde 11.6 hasta 32kPa con capacidades de las monocapas y superficies específicas de 0.36 mmol g^{-1} y de 35m^2 g^{-1}; y 0.57 mmol g^{-1} y 56m^2 g^{-1} respectivamente.

En el caso de otros materiales como los carbones activados también se han obtenido isotermas de Langmuir con dos tramos rectos, lo que se ha atribuido a la capacidad del modelo para diferenciar

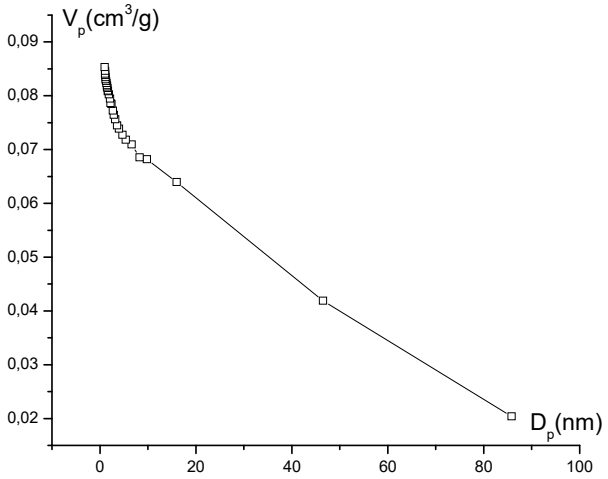


Figura 3. Curva de acumulación del volumen de poros en función del diámetro de poros por el método de BJH.

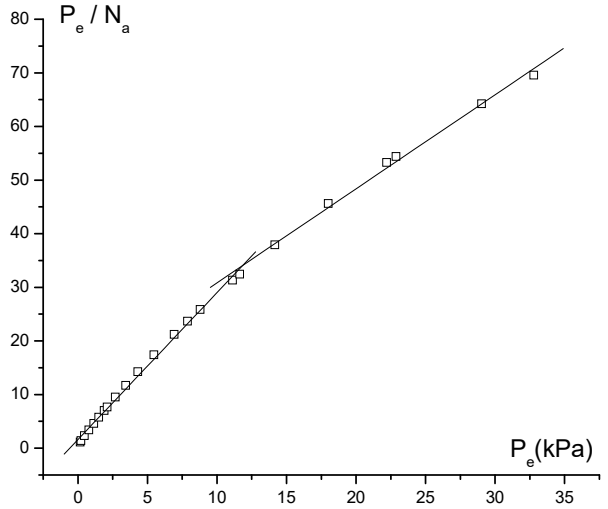


Figura 4. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K en vidrio volcánico en coordenadas de Langmuir.

los poros de diferentes dimensiones que en esos adsorbentes pueden ser los micro, meso y supermiroporos (Martín-Martínez, 1990). Por otra parte, Dubinin consideró que en los carbones activados la superficie de los macro y mesoporos se encontraba entre los límites de 0.5-2m^2 g^{-1} y 20-70 m^2 g^{-1} respectivamente (Dubinin, 1965). Como además los valores de las capacidades de la monocapa y superficie específica obtenidos por BET y la primera zona de Langmuir están cercanos, se puede considerar el valor de la superficie S_{LAN} obtenida con esta última como la correspondiente a la adsorción en los poros más estrechos y por tanto la más aceptable (Tabla 2).

En coordenadas de Dubinin (Figura 5), hasta el valor de P_r = 0,078, la isoterma presentó una zona lineal a la que correspondió una N_m de 0,39mmol/g y una superficie equivalente S_e de 38m^2 g^{-1} valores estos cercanos a los obtenidos por los modelos de BET y Langmuir (Tabla 2). El valor del volumen de poros correspondiente a 0.39mmol g^{-1} es de 0.014cm^3 g^{-1} (con un valor del volumen molar de 0.035cm^3 mol^{-1} para el N_2 a 77K), demasiado pequeño para ser considerado el adsorbente como microporoso. Por otra parte la E_c característica de Dubinin obtenida a partir de la pendiente de la recta

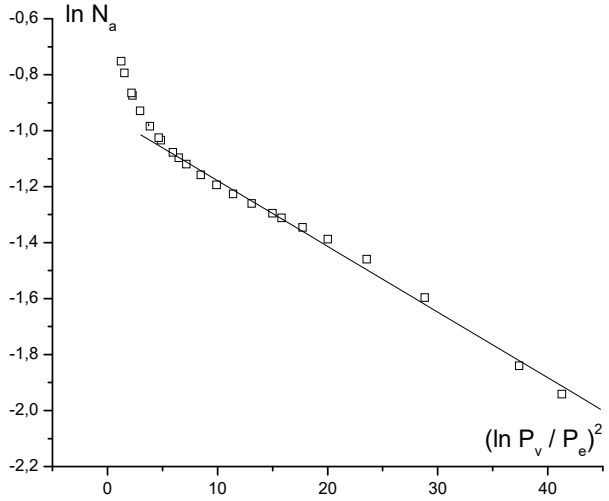


Figura 5. Isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K en vidrio volcánico en coordenadas de Dubinin.

fue 4.18 kJ mol^{-1} que al aplicar el criterio de Dubinin-Stoeckli (Dubinin y Stoeckli, 1980, Dubinin, 1983 y Stoeckli, 2001) para la determinación de las dimensiones características *x* de los poros se obtiene 13/4.18=3.1nm que se encuentra dentro del rango de los mesoporos (IUPAC, 1985).

De todo lo anterior se deduce que:

El vidrio volcánico cubano es un material fundamentalmente meso y macro poroso.

Las características superficiales se pueden obtener mediante la aplicación combinada de los modelos de BET, Langmuir y Dubinin.

Intrusión de Mercurio.

Las curvas de intrusión de mercurio mostraron que al disminuir el tamaño de partícula el volumen total de poros aumentó, lo que indicó que dichos poros o estaban aislados o estaban menos interconectados entre sí en las partículas de mayor tamaño. También durante el proceso de fraccionamiento se pudieron formar nuevos poros debido a los efectos mecánicos (como impactos y fricción) de la molida sobre la superficie. A partir de las curvas de intrusión se determinaron los volúmenes de poros con diámetros entre 18.8 y 50 nm y mayores que 50 nm (meso y macroporos respectivamente) y se encontró que ambos aumentaron al disminuir el tamaño de partícula (Figura 6). Esto se puede entender si se tiene en cuenta que, además de la porosidad antes

mencionada, uno de los efectos de la fricción debió ser la formación de poros de mayor diámetro, debido al desplazamiento relativo de las partículas en contacto, mientras que el fraccionamiento pudo influir al facilitar el acceso del mercurio, por los poros de menor diámetro de las nuevas partículas formadas, a un volumen que no le era accesible en las partículas de mayor tamaño. (Figura 6 y Tabla 3). Los resultados obtenidos indicaron que la porosidad del mineral original, según la clasificación de la IUPAC (IUPAC, 1985) está formada por meso y macroporos con un predominio de estos últimos, aproximadamente 20% entre 18.8 y 50 nm y 80% mayor que 50 nm. La comparación entre los volúmenes de mesoporos (D < 50 nm) obtenidos por adsorción de N_2 a 77K (0.045 cm^3 g^{-1}, figura 1) y por intrusión de mercurio para la fracción menor que 0.1 mm (0.054 cm^3 g^{-1}, tabla 3), mostraron que la correspondencia fue buena, pues los valores por este último método no se diferenciaron mucho del obtenido por el primero. Estos resultados confirmaron la naturaleza macro y meso porosa del mineral.

Adsorción de Cu^{2+}.

En todos los casos las isotermas de adsorción de Cu^{2+} fueron del Tipo I (Figuras 7, 8, 9 y 10) y al aplicarles el modelo de Langmuir se obtuvieron líneas rectas con R > 0.999 (Figuras 11, 12, 13 y 14) de cuyas pendientes e interceptos se obtuvieron los parámetros del modelo para cada muestra (Tabla 4). La comparación de las capacidades de las monocapas, al considerar la muestra solo lavada como 0.0M, mostró el orden 0.0M > 0.2M > 0.4M > 0.6M, o sea que al aumentar la concentración del

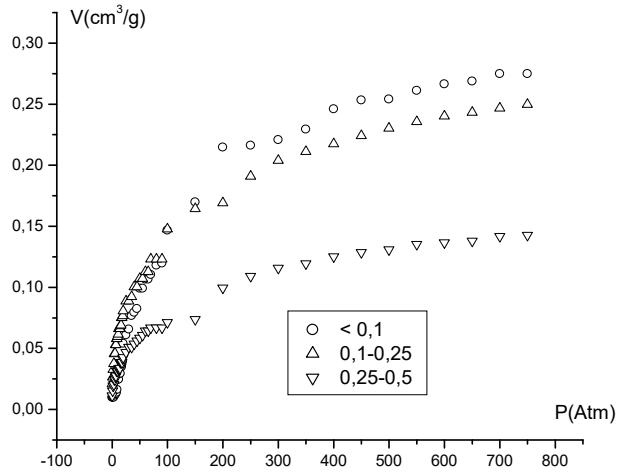


Figura 6. Volumen de mercurio introducido en función de la presión en diferentes fracciones de vidrio volcánico.

Tabla 3. Volumen total de mercurio introducido (Vt), Volumen de mercurio introducido en los poros con radios menores que 50 nm (Vp<50nm), volumen de los macroporos (Vm) y por ciento del volumen total introducido correspondiente a los poros con radios menores que 50 nm (% < 50 nm) todos en cm^3 g^{-1}.

Muestra	Vt	Vp<50nm	Vt-Vp=Vm	% < 50 nm
< 0.1 mm	0.275	0.054	0.221	19.4
0.1-0.25	0.250	0.046	0.204	18.4
0.25-0.5mm	0.143	0.027	0.127	18.9

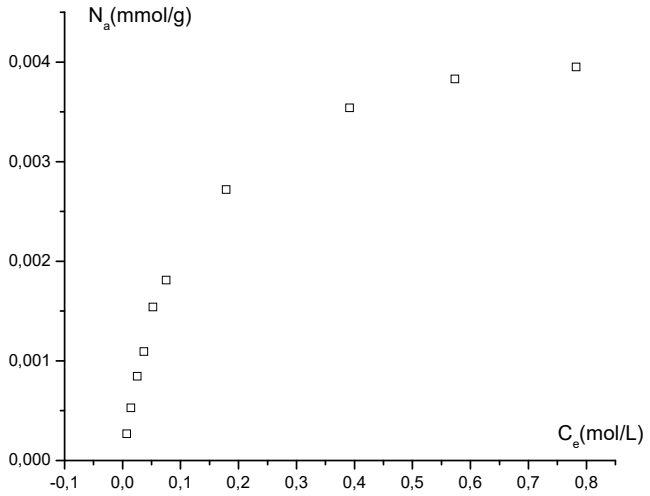


Figura 7. Isoterma de adsorción experimental de Cu^{2+} a 298 K en VV-0,0MH_2SO_4.

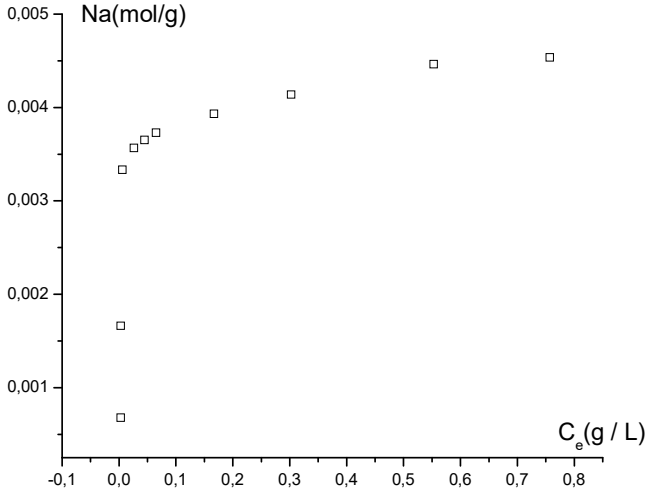


Figura 8. Isoterma de adsorción de Cu^{2+} a 298 K en VV-0,2MH_2SO_4.

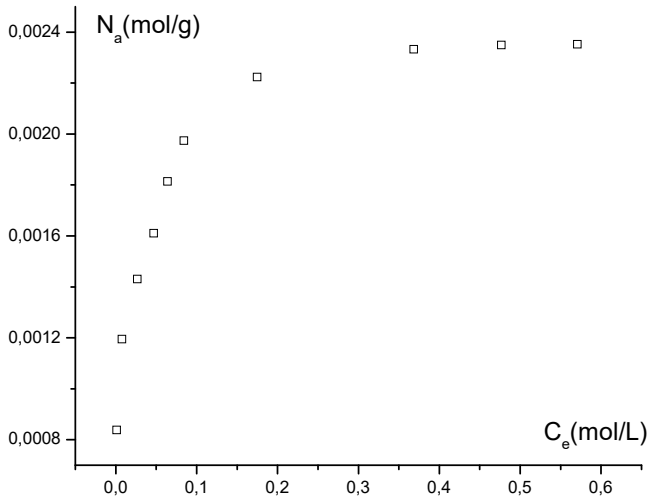


Figura 9. Isoterma de adsorción experimental de Cu^{2+} a 298 K en VV-0,4MH_2SO_4.

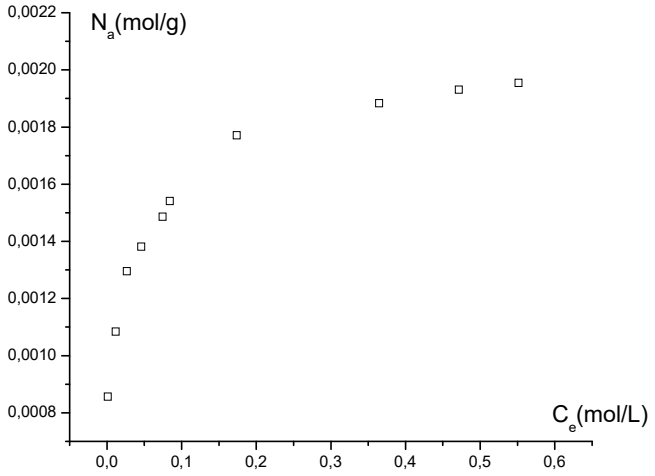


Figura 10. Isoterma de adsorción experimental de Cu^{2+} a 298 K en VV-0,6MH_2SO_4.

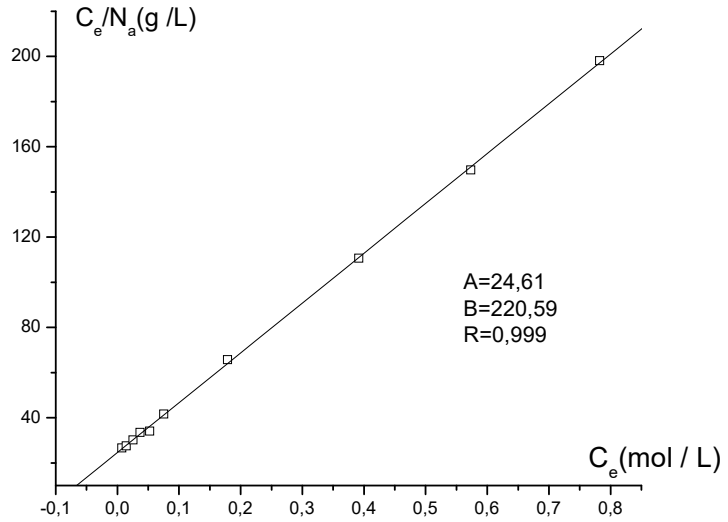


Figura 11. Isoterma de adsorción de Cu^{2+} a 298 K en VV-0,0MH_2SO_4 en coordenadas de Langmuir.

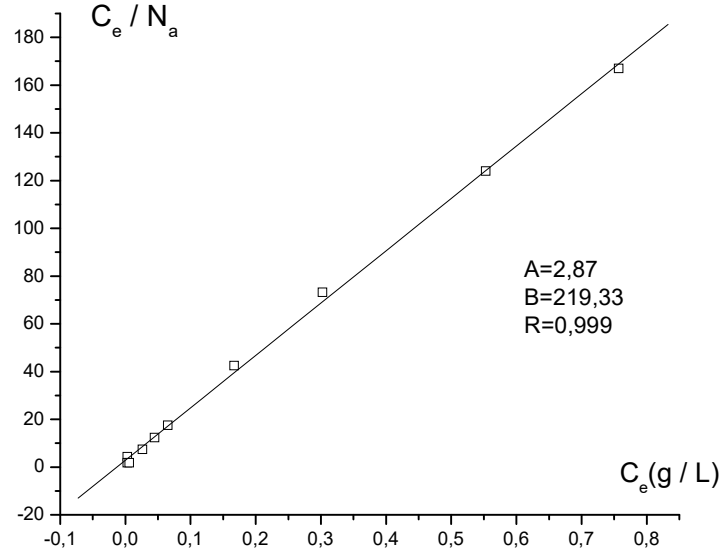


Figura 12. Isoterma de adsorción de Cu^{2+} a 298 K en VV-0,2MH_2SO_4 en coordenadas de Langmuir.

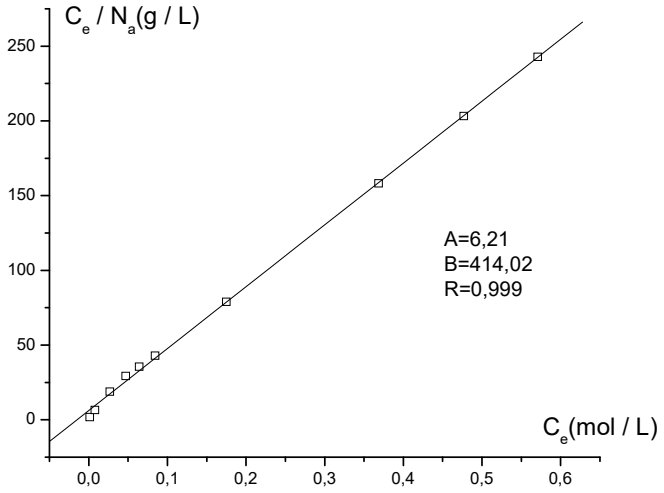


Figura 13. Isoterma de adsorción experimental de Cu^{2+} a 298 K en VV-0,4MH_2SO_4 en coordenadas de Langmuir.

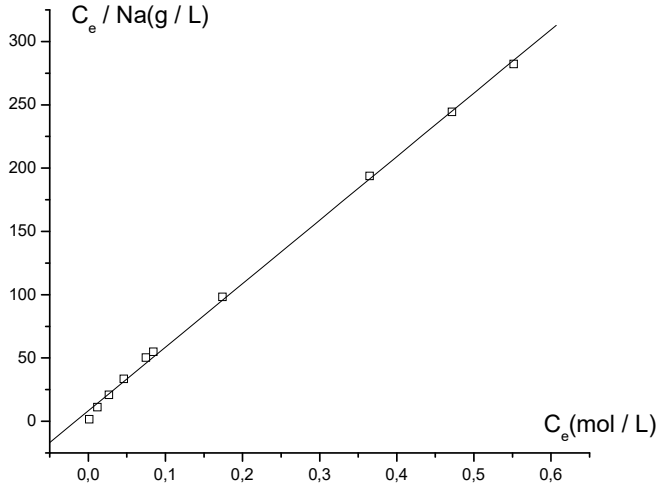


Figura 14. Isoterma de adsorción experimental de Cu^{2+} a 298 K en VV-0,6MH_2SO_4 en coordenadas de Langmuir.

Tabla 4. Parámetros obtenidos a partir de los ajustes de las isotermas experimentales de adsorción de Cu^{2+} en VV fracción, sin y con tratamiento ácido, por el modelo de Langmuir.

F1	Na (mmol g^{-1})	K	$S_{Cu^{2+}}$ (m^2 g^{-1})	A	B	R
0.0M	4.53	9	44.5	27.36	249.11	0.998
0.2M	4.20	170	41.3	1.403	238.19	0.999
0.4M	2.42	67	23.8	6.207	414.02	0.999
0.6M	1.99	60	19.6	8.301	501.96	0.999

ácido disminuyó la capacidad de adsorción del metal. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores al utilizar diferentes aluminosilicatos tratados con ácidos en la remoción de metales pesados, pues es conocido que con el tratamiento inicialmente salen los metales alcalinos y alcalino térreos, y posteriormente, el aluminio y el hierro que se encuentran formando parte del mineral el primero y de impurezas presentes en el mineral el segundo. Esto debe eliminar centros de intercambio, con la consiguiente homogenización de la superficie, al predominar la presencia de los grupos OH enlazados al silicio que constituyen los centros de enlace para el Cu^{2+}. Como se expresó anteriormente, por su composición química el vidrio volcánico es semejante a las arcillas y zeolitas, solo que a diferencia de las primeras el vidrio es amorfo. Posiblemente ya para tratamientos del mineral con concentraciones de ácidos superiores a 0.2M la mayoría de las impurezas se hayan eliminado y el predominio de los enlaces Si-OH sea total (Ajmedov *et al*., 1974). Es de destacar que el menor valor de K correspondió a la muestra solo lavada con agua lo que indicó que la interacción del Cu^{2+} en esa muestra es la más débil (Tabla 4).

En el caso del vidrio volcánico, al igual que en otros aluminosilicatos, predomina la tendencia en el átomo de silicio a mantener la coordinación tetraédrica con el oxígeno. Por esa razón, en la superficie y en las zonas de fractura el átomo de silicio se "asocia" a los grupos hidroxilos monovalentes y se pueden presentar en la superficie los grupos silanol, silanodiol y silanotriol en los cuales un átomo de silicio se puede presentar asociado respectivamente a uno, dos o tres grupos OH^- como se muestra a continuación (figura 15) (aunque el caso del silanotriol es poco probable)

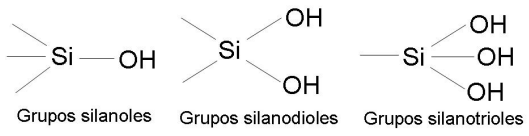


Figura 15. Grupos OH en la superficie de los aluminosilicatos.

Y para la alúmina se tiene (figura 16):

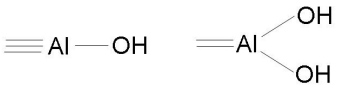


Figura 16. Grupos OH en la superficie de los aluminosilicatos.

Por otra parte, un breve análisis de las posibles reacciones del catión Cu^{2+} con los grupos OH- de la superficie del sólido lleva a las siguientes posibilidades:

$$SiOH + Cu^{2+} \leftrightarrow SiO\text{-}\ Cu^{+} + H^{+} \quad (5)$$

$$SiOH + Cu^{2+} + H_2O \leftrightarrow SiO\text{-}CuOH^0 + 2H^{+} \quad (6)$$

$$2SiOH + Cu^{2+} \leftrightarrow (SiO)_2Cu^0 + 2H^{+} \quad (7)$$

Debido a la alta adsorción de Cu^{2+} el predominio de la reacción (7) parece poco probable pues implicaría una concentración muy alta de grupos OH- superficiales (el doble de los milimoles de Cu^{2+} adsorbidos), por lo que nos inclinamos por la reacción (6). Esto nos lleva a asumir que el número de OH^- superficiales es igual al número de milimoles de Cu^{2+} adsorbidos correspondientes a la monocapa de Langmuir.

Por último, como el radio del catión Cu^{2+} es 0.072nm (Karapetiants y Drakin, 1974) se llega después de un sencillo cálculo a que 1mmol de Cu^{2+} ocupa un área de 9.83 m^2 $mmol^{-1}$. Esto implica que el área accesible al Cu^{2+} puede ser superior al área accesible al N_2, ya que la temperatura a la que se midió la superficie con N_2 fue 77 K y el diámetro del Cu^{2+} es mucho menor que el diámetro de la molécula de N_2. En todo caso, es evidente que por la adsorción del Cu^{2+} se puede tener un criterio de la densidad de grupos OH superficiales en este adsorbente y el efecto del tratamiento ácido sobre la población de esos sitios (Tabla 3). De lo anterior se concluye que nuestro mineral tanto sin modificar como modificado posee una alta densidad superficial de grupos OH superficiales lo que le confiere una alta capacidad para la remoción de cobre (y posiblemente de otros metales pesados) de las aguas contaminadas con este metal. Para ilustrar la conclusión anterior comparamos la capacidad de adsorción de Cu^{2+} del vidrio volcánico cubano (en el peor de los casos, la muestra tratada con ácido 0.6M) con los resultados de otros materiales publicados en la literatura y se pudo apreciar que nuestro mineral mostró ser superior, incluso al

seleccionar la peor opción (Tabla 5).

Tabla 5. Comparación de la capacidad de adsorción de cobre de algunos materiales publicados en la literatura.

Material	Na (μmol g^{-1})
Toba	4.17*
Sepiolita	606*
Carbón Activado	70*
Cáscara de arroz	61.4*
Caolinita	21.4*
Antracita oxidada	1450**
Nuestro mineral	1560

* (Alcan y Dogan 2001), ** (Petrov, Budinova y Khavesov 1992).

Conclusiones

Las características superficiales, determinadas por la aplicación combinada de diferentes modelos a la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77K y la porosimetría de mercurio, mostraron que el vidrio volcánico cubano es un material fundamentalmente macro-mesoporoso.

La alta capacidad de adsorción de Cu^{2+} indica que el vidrio volcánico cubano posee una alta población superficial de grupos OH.

El vidrio volcánico cubano tiene una capacidad de adsorción de Cu^{2+} mayor que la de otros adsorbentes publicados en la literatura.

El vidrio volcánico cubano presenta buenas perspectivas para ser usado en la eliminación de Cu^{2+} de las aguas contaminadas con este metal.

Bibliografía

Ajmedov K. S., Aripov, E. A., Koldaeb, A. A., Zakirov, M. Z., Muminov, S. Z. 1974. Prirodnie Sorbenti Tseolitoboi Structuri. Editorial FAN. Tashken.

Alkan M., Burcu K., Dogan M. y Demirbas O. 2008. Removal of copper ions from aqueuos solutions by kaolinite and batch design. J. Hazardous Mat, 153: 867-876.

Alkan M., Demirbas O. y Dogan M. 2005. Zeta Potential of unexpanded and expanded perlite samples in various electrolyte media. Microporous Mesoporous Mater, 84: 192-200.

Alkan M., Karadas, M., Dogan, M. y Demirbas, O. 2005. Adsorption of CTAB onto perlite simples from aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci, 271: 309-318.

Alkan M. y Dogan, M. 2001. Adsorption of Copper(II) onto perlite. J. Colloid Interface Sci, 243: 280-291.

Alkan M. y Dogan, M. 1998. Surface Titrations of Perlite Suspensions. J. Colloid Interface Sci, 207: 90-96.

Autie-Castro G., Guerra-Echegarrúa, M. Autie-Pérez, M., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón E. y Jiménez-López, A. 2008. Adsorption properties of natural and Cu(II), Zn(II), Ag(I) exchanged Cuban mordenites. Microporous and Mesoporous Mater, 108: 325-332.

Autie-Pérez M. A., Autie-Castro G., Guerra-Echegarrua M., González E., de las Pozas C., Tancredi N., Amaya A. y Piriz, J. 2004. Adsorción de etano y etileno en carbones activados y en zeolitas naturales modificadas. En Tecnología Limpia para el Aprovechamiento de olefinas Ligeras. Ediciones CYTED: pp14-34.

Autie-Pérez M. A., de las Pozas del Rio C., y Balmaseda-Era J. 2003. Adsorción y Separación de Oxígeno y Nitrógeno en Mordenita Natural Cubana. Revista CNIC de Ciencias Químicas, 34: 1, 41

Autie-Pérez M. A. y de las Pozas del Río C. 2001. La activación térmica en a adsorción del agua en Mordenita natural. Revista CENIC Ciencias químicas , 32:1, 21-23.

Bering B. P., Dubinin M. M. y Serpinsky V. V. 1966. Theory of Volume Filling for Vapor Adsorption. J. Colloid Interface Sci, 21: 378-393.

Brunauer S., Emmet P. H. y Teller E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc, 60: 309.

de las Pozas C., Autie M., López C., Balmaseda J., Carreras M., Gulín-González J., González E., de la Cruz J. y Hernández J. 1998. Estudio de las zeolitas naturales cubanas como adsorbentes. En Desarrollo de Adsorbentes para la Separación de Gases. Informe final 1998. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. CYTED, 1998. Editores: F. Rodríguez, Reinoso y Paulino, Andreu. pp 187-204.

Dogan M., Tekin E., Kadinci E., Demirbas Ö., Alkan M. y Kara A. 2006. Surface properties of poly(vinylimidazole)-adsorved expanded perlite. Microporous Mesoporous Mater, 93: 125-133.

Dogan M., lkan M., Turkylimaz y A. Özdemi, Y. 2004. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on perlite. J. Hazard. Mater, B109: 141-148.

Dogan M. y Alkan M. 2003. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite. J. Colloid Interface Sci, 267: 32-41.

Dogan M. y Alkan, M. 2002. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. Chemosphere, 50: 517-528.

Dogan M., Alkan M. y Cakir Ü. 1997. Electrokinetic Properties of Perlite. J. Colloid Interface Sci, 192: 114-118.

Dubinin M. M 1983. Microporous Structures and Absorption properties of Carbonaceous Adsorbents. Carbon, 21: 359-366.

Dubinin M. M. y Stoeckli H. F. 1980. Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents. J. Colloid Interface Sci, 75: 34-42.

Dubinin M. M. 1965. Estructura Porosa y Características Adsorbentes de los Carbones Activados. Editora de la Academia de Defensa Química de la URSS, Moscú, pp. 3-10.

Dubinin M. M., Zaverina E. D. y Radushkievich L. B. 1947. Adsorción y estructura de los carbones activados. I. Investigación de la adsorción de vapores orgánicos. Zh. Fiz. Ximii, XX1: 1351-1362.

Guerásimov la., Dreving V., E. Eriomin;. Lebedev V, Kisiliov A., G. Panchenko y Shlguin A. 1971. Curso de Química Física. Editorial MIR, Moscú. Capítulo XVI.

Hernández-Ruiz J. E., de las Pozas del Rio C., Autie-Pérez M., Montesino-Figueroa G. y Carrera-Glacial, M. 2001. Algoritmo de Cálculo de los Coeficientes de Difusión de Agua en Zeolitas Naturales Cubanas. Revista CENIC Ciencias Químicas, 32, 3: 153-157.

IUPAC Definitions. 1985. Pure and App. Chem, 57: 603.

Karapetiants M. J. y Drakin S. I. 1974. Estructura de la Sustancia. Editorial MIR. Moscú,. Pag. 108-122.

Lowell S. y Shields J. E. 1984. Power Surface Area and Porosity. John Wiley & Sons.

Marsh H. y Rodríguez-Reinoso F. 2006. Activated Carbon. Elsevier. Cap. 4.

Martínez Díaz-Páez N., Alfonso-Lorenzo M., Caro-Sanabria R., Palacio-Durán V., Autie-Pérez M., Alfonso-Hernández L. M.,

Milián Hernández V. y Campañá Castellanos H. 2007. Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos por catálisis heterogénea con zeolita natural modificada químicamente. Revista CENIC Ciencias Químicas, 38: 405-409.

Martín-Martínez J. M. 1990. Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante. Capítulo 3.

Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A. Santamaría-González J., Autie M. A., Carreras-Glacial M., Autie-Castro G. y Guerra M. 2005. Selective Catalitic Reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-exchanged Cuban Natural Zeolites. Z. Anorg. Allg. Chem, DOI: 10.1002/zaac.200570053, 631-636.

Moreno-Tost R., Santamaría-González J., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Autie M., González E., Carreras-Glacial M. y de las Pozas C. 2004. Selective Catalitic Reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-exchanged Cuban Natural Mordenite. Applied Catalysis B: Enviromental, 50: 279-288.

Petrov N., Budinova T. y Khavesov I. 1992. Adsorption of the ions of zinc, cadmium, copper and lead on oxidized antrhacite. Carbon, 30: 135-139.

Rodríguez-Montes de Oca D. 1990. Caracterización del Vidrio Volcánico de Ají de la Caldera. Trabajo de Diploma. Facultad de Química. Universidad de la Habana, Ciudad de La Habana, Cuba

Roque R. Díaz C. y Autie M. 1983. Estudio por espectrometría Mössbauer de una mordenita natural. Kinam, 5: 59-65.

Stoeckli F. 2001. Dubinin´s theory and its contribution to adsorption science. Russian Chemical Bulletin, 50: 2265-2272

Tsitsishisvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov, G. N., Filizova, L. D. 1985. Prirodnie Tseoliti. Editorial Jimia, Moscú.